

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ  
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA  
HORNICKO – GEOLOGICKÁ FAKULTA  
Institut environmentálního inženýrství**



Disertační práce

**ÚPRAVA NIKLOVÉ RUDY Z KOSOVA**

**Ing. Eliška Kulová**

**Ostrava 2010**

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ  
TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA  
HORNICKO-GEOLOGICKÁ FAKULTA**

**Institut environmentálního inženýrství**

17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba

**ÚPRAVA NIKLOVÉ RUDY Z KOSOVA**

Disertační práce

Studijní program:	<b>Nerostné suroviny</b>
Studijní obor:	<b>Úpravnictví</b>
Autor práce:	<b>Ing. Eliška Kulová</b>
Školitel:	<b>Prof. Ing. Peter Fečko, CSc.</b>

**Ostrava 2010**

### **Místopřísežné prohlášení**

„Prohlašuji, že jsem celou disertační práci vypracovala samostatně, podle pokynů školitele, s použitím uvedené literatury, v souladu se směrnicí děkana č. XX/2009 disertační práce a autoreferát a v souladu se Studijním a zkušebním řádem pro studium v doktorských studijních programech Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava.

V souladu s §47a zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů souhlasím s publikováním textu své práce na webové stránce HGF VŠB-TU Ostrava”.

V Ostravě, 30. června 2010

.....

Ing. Eliška Kulová

### **Poděkování**

Ráda bych poděkovala svému školiteli prof. Ing. Peteru Fečkovi, CSc., doc. Ing. Marice Kušnierové, Ph.D. a Dr. Rudolfovi Tomanci za velmi cenné rady poskytované po celou dobu zpracování této disertační práce. Zároveň bych chtěla také poděkovat Ing. Lukáši Koval'ovi za vstřícnost a technickou pomoc při tvorbě této práce.



## MOTIVACE

V současné době se společnost potýká s velkým problémem, kterým je neúměrná spotřeba nejrůznějších materiálů. Souběžně s touto spotřebou roste její snaha nacházet stále nové a nové způsoby jejich získávání. V mnoha případech se jedná také o prvky, které se na zemi vyskytují ve velmi malých koncentracích, horniny, kovy nebo slitiny. Jedním z těchto prvků je také nikl, který se v přírodě vyskytuje velmi vzácně, častěji se s ním lze setkat v podobě primárních rud.

Se vzrůstajícím uplatněním tohoto prvku, vzrůstá také jeho spotřebované množství. Je proto nutné vytvořit takové technologické postupy, které by umožnily získat nikl z různých typů rud, včetně postupů pro čištění a rafinaci této suroviny. A i když existuje celá řada známých způsobů, jak získávat nikl z rud, je velmi důležité přistupovat ke každé lokalitě zcela individuálně, a stanovit tak nejúčinnější metodu jeho získávání.

Tato práce je zaměřena na možnost získání niklu z lateritů z oblasti Trstenik v Kosově, zejména pomocí loužení této rudy nebo použití flotace.

Ráda bych poděkovala svému školiteli prof. Ing. Peteru Fečkovi, CSc., doc. Ing. Marice Kušnierové, Ph.D. a Dr. Rudolfovi Tomanci za velmi cenné rady poskytované po celou dobu zpracování této disertační práce.

Teze této práce byly jedním z výstupů projektu Obohacování niklové rudy z Kosova v rámci interního grantu HGF pro rok 2009.

## **ABSTRAKT:**

V současné době se společnost potýká s velkým problémem, kterým je neúměrná spotřeba nejrozličnějších materiálů. Souběžně s touto spotřebou roste její snaha nacházet stále nové a nové způsoby jejich získávání. V mnoha případech se jedná také o prvky, které se na zemi vyskytují ve velmi malých koncentracích, horniny, kovy nebo slitiny.

Jedním z těchto prvků je také nikl, který se v přírodě vyskytuje velmi vzácně, častěji se s ním lze setkat v podobě primárních rud. I přes řadu známých způsobů, jak získávat nikl z těchto primárních rud, je velmi důležité přistupovat ke každé lokalitě zcela individuálně, a stanovit tak nejúčinnější metodu jeho získávání.

Tato práce je zaměřena na možnost získání niklu z lateritů z oblasti Trstenik v Kosově, zejména pomocí loužení této rudy nebo použití flotace.

## **KLÍČOVÁ SLOVA:**

Nikl, ruda, metody získávání, laterity, Trstenik, loužení a flotace.

## **ABSTRACT:**

Currently, the company faces a major problem, which is disproportionate consumption of various materials. In parallel with this increasing consumption of its effort to find ever new ways of acquiring knowledge. In many cases these are also the elements that are present on the ground in very small concentrations, rock, metal or alloy.

One of these elements is also nickel, which is naturally extremely rare, often you can meet with him in the form of primary ore. Despite a number of known ways to earn from these primary nickel ores, is very important to access each site individually completely, and provide the most efficient method of obtaining.

This work is focused on the possibility of obtaining nickel from laterite from Trstenik in Kosovo, especially by leaching the ore using flotation or use.

## **KEYWORDS:**

Nickel ore, methods of obtaining, laterite, Trstenik, leaching and flotation.



## **OBSAH DOKTORSKÉ DISERTAČNÍ PRÁCE**

<b>1. ÚVOD DOKTORSKÉ DISERTAČNÍ PRÁCE</b>	<b>1</b>
1.1 CÍL DOKTORSKÉ DISERTAČNÍ PRÁCE	2
<b>2. NIKL</b>	<b>3</b>
2.1 ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI NIKLU	3
2.1.1 DALŠÍ VLASTNOSTI NIKLU	3
2.2 HISTORICKÝ VÝVOJ NIKLU	5
2.3 VÝSKYT NIKLU	6
2.4 VÝROBA NIKLU	7
2.5 VYUŽITÍ NIKLU	9
2.5.1 ANTIKOROZNÍ OCHRANA	9
2.5.2 SLITINY	9
2.5.3 GALVANICKÉ ČLÁNKY	10
2.5.4 KATALYZÁTORY	11
2.6 SLOUČENINY	11
2.6.1 ANORGANICKÉ SLOUČENINY	12
2.6.2 KOMPLEXNÍ SLOUČENINY	15
2.6.3 ORGANICKÉ SLOUČENINY	17
2.7 LOŽISKA NIKLU	17
2.8 ZDRAVOTNÍ RIZIKA	19
<b>3. LATERITY</b>	<b>20</b>
3.1 GENEZE LOŽISEK LATERITU	21
3.1.1 GEOCHEMIE ZVĚTRÁVÁNÍ	21
3.1.2 CHEMICKÉ ZVĚTRÁVÁNÍ	24
<b>4. PŮVOD TESTOVANÉHO LATERITU</b>	<b>29</b>
4.1 VÝSKYT Ni-Co A Fe RUD V KOSOVU	29
4.2 RUDNÍ POLE DRENICA	31
4.2.1 LOŽISKO TRSTENIK	32
<b>5. METODY POUŽÍVANÉ PŘI ÚPRAVĚ LATERITU</b>	<b>34</b>
5.1 MAGNETICKÉ ROZDRUŽOVÁNÍ	34
5.1.1 OBJEMOVÁ MAGNETISKÁ SUSCEPTIBILITA	35

<b>5.2 HYDROMETALURGICKÁ VÝROBA KOVŮ</b>	<b>36</b>
5.2.1 <i>DRČENÍ A MLETÍ</i>	38
5.2.2 <i>TERMICKÉ ÚPRAVY</i>	38
5.2.3 <i>LOUŽENÍ</i>	39
<b>5.3 FLOTACE</b>	<b>43</b>
5.3.1 <i>PRINCIP FLOTACE</i>	43
5.3.2 <i>VÝZNAM FLOTACE</i>	45
<b>6. ÚPRAVA LATERITU A JEHO ANALÝZA</b>	<b>47</b>
6.1 ANALÝZA LATERITU	47
6.2 ÚPRAVA LATERITU	60
<b>7. MAGNETICKÁ SEPARACE LATERITU</b>	<b>61</b>
7.1 OBJEMOVÁ MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA	63
<b>8. LOUŽENÍ LATERITU</b>	<b>64</b>
8.1 VYHODNOCENÍ PROCESU LOUŽENÍ	67
<b>9. FLOTACE LATERITU</b>	<b>73</b>
9.1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH FLOTAČNÍCH REAGENCÍ	73
9.2 VYHODNOCENÍ PROCESU FLOTACE	76
<b>10. ZÁVĚR</b>	<b>78</b>
<b>11. POUŽITÁ LITERATURA</b>	<b>79</b>

## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka č. 1:</b> Světová ložiska niklu	18
<b>Tabulka č. 2:</b> Magnetické vlastnosti látek	35
<b>Tabulka č. 3:</b> Výsledky RTG-fluorescenční analýzy rudy (lateritu)	47
<b>Tabulka č. 4:</b> Soubor hodnot zjištěných z nábrusu č. 1	58
<b>Tabulka č. 5:</b> Soubor hodnot zjištěných z nábrusu č. 2	58
<b>Tabulka č. 6:</b> Soubor hodnot zjištěných z nábrusu č. 3	58
<b>Tabulka č. 7:</b> Hodnoty získané při magnetické separaci lateritu	62
<b>Tabulka č. 8:</b> Hodnoty získané rentgenovou difrakční analýzou	62
<b>Tabulka č. 9:</b> Hodnoty získané měřením objemové magnetické susceptibility	63
<b>Tabulky č. 10 – 19:</b> Získané hodnoty při loužení lateritu v různých loužicích činidlech	69, 70
<b>Tabulka č. 20:</b> Obsahy Ni ve výchozí rudě	71
<b>Tabulky č. 21-24:</b> Vyhodnocení procesu flotace	76
<b>Tabulka č. 25:</b> Vyhodnocení flotace (Resanol 400)	77
<b>Tabulka č. 26:</b> Vyhodnocení flotace (Flotigam SA)	77

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek č. 1:</b> Nikelin (NiAs)	7
<b>Obrázek č. 2:</b> Millerit (NiS)	7
<b>Obrázek č. 3:</b> Pentlandit (Ni,Fe) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	7
<b>Obrázek č. 4:</b> Garnierit (Ni,Mg) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	7
<b>Obrázek č. 5:</b> Sloučeniny niklu	12
<b>Obrázek č. 6:</b> Bunsenit (NiO)	13
<b>Obrázek č. 7:</b> Morenosit (NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	15
<b>Obrázek č. 8:</b> Lateritické zvětraliny, Madagaskar	20
<b>Obrázek č. 9:</b> Graf forem železa v grafu Eh-pH	23
<b>Obrázek č. 10:</b> Schéma niklonosného zvětralinového pláště	26
<b>Obrázek č. 11:</b> Schéma vztahu mezi zvětrávacími, klimatickými a vegetačními zónami	28
<b>Obrázek č. 12:</b> Povrchový důl ložiska lateritního niklu nedaleko Glosovac	30
<b>Obrázek č. 13:</b> Mapa oblasti	32
<b>Obrázek č. 14:</b> Příčný profil niklonosného ložiska Trsteník	33
<b>Obrázek č. 15:</b> Schéma procesu loužení	37
<b>Obrázek č. 16:</b> Schéma redistribuce Ni v rudě	48
<b>Obrázek č. 17:</b> Výchozí surovina (laterit)	59
<b>Obrázek č. 18:</b> Používaný mlýn	59
<b>Obrázek č. 19:</b> Vibrační třídič „Retsch“	60
<b>Obrázek č. 20:</b> Namletá ruda o velikosti pod 0,5 mm	60
<b>Obrázek č. 21:</b> Mechanický separátor „Mechanobr“	61
<b>Obrázek č. 22:</b> Magnetický a nemagnetický podíl zkoumaného vzorku	61
<b>Obrázek č. 23:</b> Třepačka se vzorky	64
<b>Obrázek č. 24:</b> Část výluhů připravená k ředění a analýze	65
<b>Obrázek č. 25:</b> Zbytek pevné fáze na filtrech	65

<b>Obrázek č. 26:</b> Pevná fáze na filtrech před sušením	66
<b>Obrázek č. 27:</b> Pevná fáze na filtrech po vysušení	66
<b>Obrázek č. 28:</b> Oddělování pevné fáze od filtru	66
<b>Obrázek č. 29:</b> Vzorčky pevné fáze před předáním na analýzy	66
<b>Obrázek č. 30:</b> Vzorec Flotinatoru SM-15	74
<b>Obrázek č. 31:</b> Připravené flotační reagenty	75
<b>Obrázek č. 32:</b> Průběh flotace	75

## SEZNAM GRAFŮ

<b>Graf č. 1:</b> Graf výsledků loužení (koncentrace 15%, doba loužení 24 hod.)	67
<b>Graf č. 2:</b> Loužení vzorku lateritu v kyselině chlorovodíkové	70
<b>Graf č. 3:</b> Loužení vzorku lateritu v kyselině sírové	71
<b>Graf č. 4:</b> Koncentrace Ni při loužení v lučavce královské	72

## **1. ÚVOD DOKTORSKÉ DISERTAČNÍ PRÁCE**

Člověk využívá kovy již déle než šest a půl tisíce let. Ze začátku využíval jen ryzí kovy, postupem času se ale musel naučit získávat kovy také z rud. Tím se zvýšil počet prvků, které začal aktivně využívat. Stejně je to i v případě niklu, jehož nejstarší slitiny pochází z doby před dvěma tisíci lety. Čistý nikl má však kratší historii, přibližně asi 260 let.

Se vzrůstajícím uplatněním tohoto prvku, vzrůstalo také jeho spotřebované množství. Bylo proto nutné vytvořit takové technologické postupy, které by umožnily získat nikl z různých typů rud, včetně postupů pro čištění a rafinaci této suroviny.

Vzhledem k tomu, že se nikl vyskytuje v několika různých rudách, je také více možností, jak tento prvek získat. Každé ložisko se v určitých parametrech liší, a proto je nutné přistupovat ke každému úpravárenskému postupu zcela individuálně, a to takovým způsobem, aby byl co nejefektivnější, ale zároveň neohrozil bezpečnost práce.

Nikl totiž patří mezi několik málo prvků, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně negativní a v současné době je řazen mezi mutageny, teda látky schopné negativním způsobem ovlivnit vývoj lidského plodu.

## 1. 1 CÍL DOKTORSKÉ DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem této doktorské disertační práce je stanovit neoptimálnější postup získávání niklu z lateritů pocházejících z ložiska Trstenik v Kosově. Stanovení vhodného postupu bude probíhat na základě procesu magnetické separace rudy, včetně následného určení objemové magnetické susceptibility, a na základě porovnání metod loužení a flotace. Cíle by se daly vyjádřit jednoduchým přehledným výčtem bodů:

- Magnetická separace rudy,
- Vyhodnocení výsledků magnetické separace rudy,
- Objemová magnetická susceptibilita rudy,
- Loužení Ni rudy pomocí různých druhů činidel,
- Vyhodnocení jednotlivých procesů loužení,
- Srovnání jednotlivých loužících činidel a postupů,
- Flotování Ni rudy,
- Vyhodnocení výsledků flotace,
- Srovnání jednotlivých postupů flotace,
- Srovnání procesu loužení s flotací,
- Závěry plynoucí z tohoto srovnání.

Aby bylo možno výše zmíněných bodů dosáhnout, předchází procesům magnetické separace, loužení a flotace jednotlivé dílčí kroky, jako je například příprava rudy, příprava loužících činidel atd.



## 2. NIKL

### 2.1 ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNĚ - CHEMICKÉ VLASTNOSTI NIKLU

Nikl je typický kovový ferromagnetický prvek. Je to stříbrobílý, silně lesklý kov, který se dá výborně leštit. Je tažný a kujný. Lze ho proto kovat, svářet a válcovat na plech nebo vytahovat na dráty. Nikl a jeho slitiny vedou špatně elektrický proud a teplo [1].

Nikl patří mezi přechodné prvky, které mají valenční elektrony v d-sféře. Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství  $\text{Ni}^{+2}$ . Lze najít také sloučeniny s mocenstvím  $\text{Ni}^{+1}$  nebo  $\text{Ni}^{+3}$ . Látky obsahující  $\text{Ni}^{+3}$  jsou však nestálé a působí silně oxidačně [1].

Za normální teploty při působení vzduchu i vody je nikl poměrně stálý, a proto se používá k povrchové ochraně jiných méně odolných kovů, hlavně železa. V jemně rozptýleném stavu je nikl pyroforický (je samozápalný na vzduchu) a při zahřívání v čistém kyslíku nikl hoří jiskřením [1]. Nikl se za tepla slučuje s bismutem, křemíkem, fosforem, sírou a halogeny, přičemž s fluorem reaguje mírněji než s kterýmkoliv z ostatních kovů. Zahřátý do červeného žáru podléhá oxidaci vodní parou. Ve zředěných minerálních kyselinách se s výjimkou  $\text{HNO}_3$  jen zvolna rozpouští. Na nikl nepůsobí suché halogenvodíky. Vyniká odolností vůči působení alkálií, a používá se proto k výrobě zařízení pro práci s alkalickými hydroxidy neboli louhy [2].

Při mírném žáru rozkládá kovový nikl amoniak na dusík a vodík. Nikl má schopnost pohlcovat velké množství vodíku, a to zejména za zvýšené teploty, proto se houbovitý nikl využívá jako katalyzátor při hydrogenacích [1].

#### 2.1.1 DALŠÍ VLASTNOSTI NIKLU

Atomové číslo: 28

Relativní atomová hmotnost: 58,6934(2) amu

Elektronová konfigurace: [Ar] 3d<sup>8</sup> 4s<sup>2</sup>

Skupenství při 20 °C: pevné

Oxidační čísla: Ni<sup>1-</sup>, Ni<sup>1+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>3+</sup>, Ni<sup>4+</sup>

Teplota tání: 1 455 °C (1 728 K)

Teplota varu: 2 913 °C (3 186 K)

Elektronegativita (Pauling): 1,91

Počet přírodních izotopů: 5

Hustota při 25 °C: 8,908 g/cm<sup>3</sup>

Hustota při teplotě tání: 7,81 g/cm<sup>3</sup>

Tvrdost: 4

Tvrdost (podle Brinella): 85

Registrační číslo: CAS 7440-02-0

Specifické teplo: 0,107 kJ/mol

Atomový poloměr: 1,24 Å

Iontový poloměr Ni<sup>2+</sup>: 0,69 Å

Iontový poloměr Ni<sup>3+</sup>: 0,56 Å nebo 0,60 Å (*nízkospinové a vysokospinové uspořádání*)

Iontový poloměr Ni<sup>4+</sup>: 0,48 Å

Měrné skupenské teplo sublimace při 25 °C: 7317 J/g

Skupenské teplo tání: 17,2 kJ/mol

Skupenské teplo varu: 375 kJ/mol

Standardní entropie: 29,81 J/K

Tepelná vodivost (0-100 °C): 88,5 W/mK

Tepelná kapacita (0-100 °C): 0,452 J/gK

Specifický odpor při 20 °C: 69,3 nΩ/m

Teplotní součinitel elektrického odporu (0-100 °C): 6,8 x 10<sup>-3</sup> K<sup>-1</sup>

Součinitel tepelné roztažnosti (0-100 °C): 13,3 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>

Slučovací teplo: 429 kJ/mol

Modul pružnosti: 199,5 GPa

[3, 4, 5, 6]

## 2.2 HISTORICKÝ VÝVOJ NIKLU

Slovo "nikl" nebo také "KupferNickel" je odvozeno z názvu, jež používali středověcí havíři v Sasku pro nerost, o které se mylně domnívali, že je měděnou rudou (díky jejímu červenému zbarvení). Skutečnost, že se z ní kovová měď nedala získat, připisovali působení zlého ducha [2]. Ve skutečnosti šlo o nikl-arsenidové rudy, známé jako nikelin (NiAs) [7].

Nikl byl poprvé izolován roku 1751 švédským mineralogem A. F. Cronstedtem ze švédských gersdofitových rud (NiAsS) a ten jej ztotožnil s kovovou složkou provázející Kupfernickel. V čistší podobě získali nikl roku 1775 T. Bergman a jeho spolupracovníci. Až roku 1804 se podařilo získat J. Richterovi relativně čistý vzorek kovu a popsat jeho základní vlastnosti [8].

Slitiny obsahující nikl se ale používaly ještě dlouho před objevem niklu. Po staletí se v Číně vyráběl tzv. "Pai Thung" neboli "bílý bronz", který obsahoval 40 % Cu, 32 % Ni, 25 % Zn a 3 % Fe. Tento materiál se objevil také na začátku 18. století v Evropě. Do roku 1830 se slitiny měď-nikl-zinek, známé jako německé stříbro, vyráběly ve velkém množství v Německu i v Anglii. Další významný vývoj nastal roku 1857, kdy Spojené státy začaly razit mince obsahující zhruba 12 % niklu a další státy je brzy následovaly [8].

V polovině roku 1800 se nikl v malém množství začal získávat ze sulfidových rud těžených v Německu, Norsku, Švédsku a Rusku. Roku 1838 byl v Německu poprvé vyroben kovový nikl. Světová produkce niklu zůstala pod 1000 tun až do roku 1876. [7].

Poptávka po niklu se náhle zvýšila v letech 1870-1880, kdy Parkes, Marbeau a Riley prokázali jeho využití při legování ocele a Fleitmann uspěl ve výrobě tvárného niklu, a úspěšně tak vyvinul elektrolytické niklování. První nikl-ocelová pancéřová deska byla

vyrobena ve Francii v roce 1885 a brzy poté také v Itálii, Anglii a Spojených státech. Na začátku roku 1890 se začala niklová ocel používat také v námořnictvu, což vedlo k prudkému nárustu poptávky po niklu [7].

V roce 1863 objevil P. Garnier oxidy nikelnaté rudy v Nové Kaledonii. Od roku 1875 se tento francouzský ostrov stal hlavním světovým producentem niklu a tuto pozici si udržel až do roku 1905 [8].

Těžba sulfidových rud v Sudbury v Kanadě začala roku 1886 při výstavě trati pro Kanadskou pacifickou železnici v provincii Ontario [7, 8]. Naleziště sestávalo ze sulfidických výchozů rozložených kolem velké prohlubně, pravděpodobně meteoritického původu, široké více než 17 a dlouhé přes 59 km. V této oblasti se kromě niklu těžilo 14 dalších prvků Cu, Co, Fe, S, Te, Se, Au, Ag a šest platinových kovů. Až do poloviny 20. století patřilo toto ložisko mezi nejdůležitější světové zdroje niklu [9].

## 2.3 VÝSKYT NIKLU

Nikl je sedmým nejrozšířenějším přechodným kovem a dvacátým druhým prvkem, jehož průměrný obsah je v zemské kůře kolem 100 mg/kg [2]. V mořské vodě se jeho koncentrace pohybuje na úrovni 5,4 µg/l. Předpokládá se, že ve vesmíru připadá na jeden atom niklu přibližně 700 000 atomů vodíku [1].

V přírodě se ryzí nikl vyskytuje velmi vzácně, a to hlavně v podobě meteoritů dopadajících na zem. Častěji se lze s niklem setkat v podobě rud, z nichž mají největší význam:

- *Laterity* – oxidické a silikátové rudy. Patří mezi ně např. garnierit  $(\text{Ni,Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  z obrázku č. 4 a limonit  $(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Jde o rudy, jejichž výskyt je díky atmosférickým vlivům soustředěn do oblastí tropických dešťových pásů, jako jsou Nová Kaledonie, Kuba nebo Queensland,
- *Sulfidy* – např. pentlandit  $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ , který je zobrazen na obrázku č. 3. Sulfidy jsou vždy doprovázeny mědí, kobaltem a drahými kovy, takže ruda obvykle obsahuje zhruba 1,5 % Ni. Sulfidické rudy se vyskytují v mírnějších pásech v Kanadě, Rusku a v Jižní Africe [2].

K dalším důležitým rudám niklu patří millerit  $\text{NiS}$  (obrázek č. 2), nikelin  $\text{NiAs}$  (obrázek č. 1), breithauptit  $\text{NiSb}$ , chloantit  $\text{NiAs}_2$ , gersdorfit  $\text{NiAsS}$ , smaltin  $(\text{Ni},\text{Co},\text{Fe})\text{As}_2$  a ullmanit  $\text{NiSbS}$  [1].

Geologové předpokládají, že velká část niklu přítomného na Zemi je soustředěna v oblasti zemského jádra a kůry [1].



Obrázek č. 1: Nikelin ( $\text{NiAs}$ ) [10].



Obrázek č. 2: Millerit ( $\text{NiS}$ ) [10].



Obrázek č. 3: Pentlandit  $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$  [10].

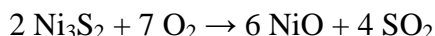


Obrázek č. 4: Garnierit  $(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [10].

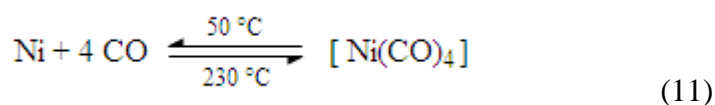
## 2.4 VÝROBA NIKLU

Nejdůležitějšími rudami niklu jsou novokaledonský garnierit  $(\text{Ni},\text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$  a kanadský pyrrhotin ( $\text{FeS}$ ), což je zvětralý křemičitan hořečnato-nikelnatý proměnlivého

složení s velkým množstvím síry, který obsahuje průměrně 3 % niklu. Při výrobě probíhá získávání niklu pomocí těchto kroků:



- Při výrobě niklu z garnieritu se využívá mimořádná afinita niklu k síře. Ruda se taví se sloučeninami snadno odštěpujícími síru, čímž vzniká  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  a nečistoty přechází jako křemičitany do strusky. V konvertoru se částečným vypražením (opakovaným tavením s přísadou křemene) odstraní železo, a zůstane jen čistý  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ . Následným pražením se ze sulfidu získá oxid nikelnatý  $\text{NiO}$  [1],
- Při výrobě niklu z pyrrhotinu se nejprve pražením snižuje obsah síry v rudě. Díky vysokému obsahu mědi se získá směs sulfidu niklu a mědi. Redukcí této směsi lze získat slitinu mědi a niklu. Tato slitina nemá praktický význam, a proto je nutné sulfid mědi a niklu od sebe oddělit. To se provádí oxfordským způsobem. Sulfidy niklu a mědi se taví v šachtové peci s hydrogensíranem sodným a koksem. Při tavení se sulfid niklu usazuje na dně, zatímco sulfid mědi se drží na povrchu taveniny. Po vychladnutí se oddělí horní vrstva od spodní a odstraní se další nečistoty. Po pražení s koksem se získá surový nikl, který obsahuje 95 % niklu a 1-2 % mědi. Surový nikl se pak elektrolyticky rafinuje nebo se zpracovává na čistý nikl karbonylovým způsobem [1],
- Karbonylový způsob je založen na přípravě tetrakarbonylu niklu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  a jeho následném rozkladu. Byl vyvinut roku 1889 L. Mondem a poprvé se použil ve Skotsku. Vychází přitom z oxidu, který je za tepla nejprve redukován vodíkem obsaženým ve vodním plynu ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) na surový nikl. Ten se působením CO za atmosférického tlaku a teploty kolem 50 °C převede na  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ . Takto vzniklý karbonyl niklu se potom rozloží pomocí tablet z čistého niklu při 230 °C a uvolněný CO se vrací zpět.



Nikl získaný Mondovým způsobem dosahuje čistoty 99,95 %. V současnosti se v provozech při výrobě karbonylu niklu používá poněkud vyšších tlaků a teplot (např. 2MPa a 150 °C). Jinak zůstává proces nezměněn [11],

- K přečišťování niklu se hlavně u surového niklu, který obsahuje platinu, používá také elektrolytická rafinace. Z anodového kalu, který přitom odpadá, mohou být platina a doprovodné kovy snadno získány. Při této rafinaci se nejdříve oxid redukuje uhlíkem a z takto získaného znečištěného kovu se zhotoví anoda. Jako elektrolyt slouží vodný roztok  $\text{NiSO}_4$  nebo  $\text{NiCl}_2$ , katodu tvoří desky z čistého niklu. Během elektrolýzy se nikl obsažený v anodě rozpouští a vylučuje se na katodě. Nikl získaný tímto způsobem je z 99,99 % čistý [11].

## 2.5 VYUŽITÍ NIKLU

### 2.5.1 ANTIKOROZNÍ OCHRANA

Díky poměrně dobré stálosti kovového niklu vůči atmosférickým vlivům a vodě, se často nanáší velmi tenká niklová vrstva na povrchy méně odolných kovů, nejčastěji železa. Nanášení se provádí elektrolyticky, obvykle z alkalického prostředí, ve kterém je nikl přítomen jako kyanidový komplex. Na pokovovaný předmět je vložen záporný elektrický potenciál, působí tedy jako katoda. Běžně se takto upravují jednoduché pracovní nástroje, jako jsou např. šroubováky a klíče, ale také některé chirurgické nástroje a pomůcky [1].

Velké odolnosti kovového niklu se využívá při výrobě chemického nádobí, které lze vystavit účinkům alkalických tavenin, jako je např. hydroxid sodný nebo uhličitán draselný, bez výraznějšího poškození [1].

### 2.5.2 SLITINY

Ocelářský průmysl je největším světovým spotřebitelem niklu. Společně se železem, chromem a manganem patří nikl mezi základní kovy, které se používají při legování ocelí. Je třeba mít na zřeteli, že se ve světě vyrábí tisíce typů ocelí, které se značně liší svým složením, způsobem zpracování, a následně pak také svými vlastnostmi jako je např. tvrdost, pevnost,



kujnost nebo chemická odolnost. V řadě z nich jsou kromě výše uvedených prvků přítomny v menším množství další kovy, např. molybden, wolfram, kobalt a další [1].

Nikl je součástí velmi odolných slitin, jako je např. Monelův kov, který obsahuje 68 % Ni a 32 % Cu a stopy manganu a železa. Je odolný proti korozi i proti působení fluoru. Používá se pro výrobu lodních šroubů, i kuchyňského vybavení [11]. Slitiny Alnico se skládají z železa, kobaltu, niklu, hliníku a mědi a slouží pro výrobu velmi silných permanentních magnetů [1].

Nikl patří již dlouhou dobu mezi tzv. mincovní kovy, používané k ražení mincí, obvykle ve slitinách s mědí. V České republice jsou z těchto slitin vyráběny především mince o nominální hodnotě 1, 2 a 5 Kč. V USA a Kanadě se pro mince o hodnotě 5 centů používá označení nickel, do češtiny překládané jako „niklák“. V Evropské unii se tento fakt týká mincí s nominální hodnotou 1 a 2 eura. Tyto mince se vyrábí ze slitiny, která se nazývá nové stříbro neboli argentan (či alpaka). Tato slitina se do Evropy dostala z Číny v 18. století, ale mince se z ní začaly razit až po 2. světové válce. Alpaka obsahuje 10-20 % Ni, 40-70 % Cu a 5-40 % Zn. Slitina je stříbrobílá, chemicky odolná a dá se dobře leštit [1].

Významné místo patří slitinám niklu ve výrobě šperků. V současné době poměrně populární bílé zlato je obvykle slitinou zlata, niklu, mědi a zinku. Nevýhodou těchto materiálů jsou časté alergie na slitiny niklu, proto je řada lidí nemůže dlouhodobě nosit [1].

Zvláštní slitina niklu a stříbra slouží jako materiál pro výrobu elektrických kontaktů v silně namáhaných silnoproudých spínačích, které musí vykazovat vysokou úroveň spolehlivosti. Jde o směs, která obsahuje přibližně 90 % Ag a 10 % Ni. Protože se oba kovy v tomto poměru v tavenině nemísí, vyrábí se slitina poměrně komplikovaným spékáním práškového materiálu za vysokých teplot a tlaků. Výslednému materiálu pak stříbro dodává vynikající elektrickou vodivost a nikl zase vhodné mechanické vlastnosti, kterými jsou tvrdost a odolnost proti otěru. Nikl se využívá také ve slitinách s tvarovou pamětí, známé jako slitina NiTi [1].

K dalším významným slitinám niklu patří konstantan, což je slitina 40 % Ni a 60 % Cu, která má velký konstantní elektrický odpor, stejně jako nikelin, slitina obsahující 31 % Ni, 56 % Cu a 13 % Zn. Manganin je slitina 4 % Ni, 12 % Mn a 84 % Cr, která se používá na výrobu přesných elektrických odporů. Chromnikl neboli nichrom je slitina, která



obsahuje 60 % Ni a 40 % Cr, vyznačující se velmi malým součinitelem elektrického odporu. Využívá se proto na vinutí elektrických pecí [1].

### **2.5.3 GALVANICKÉ ČLÁNKY**

Značná část celosvětově vyrobeného niklu je surovinou pro výrobu elektrických článků s možností mnohonásobného dobíjení. Nikl-hydridové baterie slouží jako zdroj elektrické energie v řadě mobilních telefonů, přenosných svítilen apod. [1].

Pro zdroje s vyšší elektrickou kapacitou se používají nikl – kadmiové galvanické elektrické články typu NiCd. Vykazují velmi dobré elektrické vlastnosti (kapacita x hmotnost), a lze je také zpětně dobíjet. Slouží často jako zdroj elektrického proudu v automobilech a dalších dopravních prostředcích. Na rozdíl od klasických olověných akumulátorů se v nich jako elektrolyt používá roztok alkalického hydroxidu. Reakci, při které dochází ke vzniku elektrického proudu, lze vyjádřit jako:



Vzhledem k prokázané toxicitě kadmia se však výroba těchto baterií postupně omezuje [1].

### **2.5.4 KATALYZÁTORY**

Jemně rozptýlený elementární nikl, tzv. Raneyův nikl, je velmi účinným hydrogenačním katalyzátorem, který vytváří reakci dvojně vazby mezi uhlíkovými atomy s vodíkem za vzniku vazby jednoduché. Schematicky lze tuto reakci vyjádřit jako:



Této reakce se používá v potravinářství při výrově ztužených tuků z rostlinných olejů. Běžné rostlinné oleje jsou chemické estery nenasycených mastných kyselin s několika dvojnými vazbami v molekule. Převedením části těchto dvojných vazeb na vazby jednoduché vzniká rostlinný tuk, který má za normální teploty tuhou konzistenci [1].

## **2.6 SLOUČENINY**

Nikl tvoří sloučeniny v oxidačních stavech od  $\text{Ni}^{-1}$  do  $\text{Ni}^{+4}$ . V záporných stavech se jedná o organokovové sloučeniny, v kladných je nejstabilnější  $\text{Ni}^{+2}$ . Vyšší stavy se běžně nevyskytují, neboť se na vzduchu i ve vodě rozkládají [12].

### 2.6.1 ANORGANICKÉ SLOUČENINY

Ve stabilních sloučeninách se nikl vyskytuje převážně jako kladně dvojmocný  $\text{Ni}^{+2}$ . Nikelnaté soli běžných anorganických kyselin jsou v hydratované podobě zelené krystalické látky dobře rozpustné ve vodě, v bezvodém stavu jsou obvykle zbarveny jinak. Výjimkou je špatně rozpustný uhličitan nikelnatý  $\text{NiCO}_3$  a černý silně nerozpustný sulfid nikelnatý  $\text{NiS}$ . Vyšší oxidační stavy se běžně nevyskytují, protože se tyto sloučeniny na vzduchu i ve vodě rozkládají. Stabilní jsou pouze v inertních atmosférách, a proto nemají velký význam [12].



Uhličitan nikelnatý

Chlorid nikelnatý

Síran nikelnatý

Obrázek č. 5: Sloučeniny niklu [10].

Mezi nejznámější anorganické sloučeniny niklu patří:

- *Oxid nikelnatý*  $\text{NiO}$  - je zelený prášek, nerozpustný ve vodě a hydroxidech, ale snadno rozpustný v kyselinách za vzniku nikelnatých solí. V přírodě se vyskytuje jako nerost bunsenit. V keramickém průmyslu se používá k šedému barvení. Tento oxid se dá jen těžko získat spalováním  $\text{Ni}$  v atmosféře kyslíku [12]. Oxidace totiž probíhá pouze neúplně a mohou při ní vznikat i jiné oxidy niklu, jejichž šedá až černá barva je známkou toho, že mají do určité míry

nestechiometrickou povahu. Nejlépe se proto připravuje žháním hydroxidu nikelnatého, dusičnanu nebo uhličitanu nikelnatého. V žádném případě jej nelze získat z vodných roztoků nikelnatých solí, ze kterých se přísadou alkalických hydroxidů místo NiO vylučuje  $\text{Ni(OH)}_2$  [2],



Obrázek č. 6: Bunsenit ( $\text{NiO}$ ) [13].

- *Hydroxid nikelnatý*  $\text{Ni(OH)}_2$  - je jablkově zelená látka zásadité povahy, nerozpustná ve vodě a hydroxidech, ale rozpustná v kyselinách a amoniakálních roztocích. Připravuje se srážením roztoků nikelnaté soli roztokem alkalického hydroxidu [12],
- *Oxid niklitý*  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  - je šedý až černý prášek, nerozpustný ve vodě, ale rozpustný v kyselinách. V kyselině chlorovodíkové se rozpouští za vzniku chloru a nikelnaté soli, v kyslíkatých kyselinách se rozpouští za vzniku kyslíku a nikelnaté soli. Oxid niklitý se připravuje opatrnou oxidací uhličitanu nikelnatého nebo dusičnanu nikelnatého při teplotě  $300\text{ }^\circ\text{C}$  [12],
- *Sulfid nikelnatý*  $\text{NiS}$  - je černý prášek, který je nerozpustný ve vodě a v hydroxidech. V čerstvém stavu je rozpustný v kyselinách, po odstátí je ale nerozpustný. V přírodě se vyskytuje jako nerost millerit. Připravuje se srážením roztoků nikelnatých solí alkalickým sulfidem [12],
- *Chlorid nikelnatý*  $\text{NiCl}_2$  - je v bezvodém stavu zlatožlutá krystalická látka. V hydratované podobě je to zelená krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě a v lihu. S alkalickými chloridy tvoří v roztoku podvojně sloučeniny. Působením fluoru na roztok chloridu nikelnatého a chloridu draselného lze připravit sloučeniny  $\text{K}_3[\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}_6]$  a  $\text{K}_2[\text{Ni}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ . Připravuje se spalováním niklu v proudu chloru [12],

- *Bromid nikelnatý*  $NiBr_2$  - je v hydratované podobě zelená krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě. Připravuje se spalováním niklu v bromu [12],
- *Jodid nikelnatý*  $NiI_2$  - je v hydratované podobě zelená krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě. Připravuje se spalováním niklu v jodu [12],
- *Fluorid nikelnatý*  $NiF_2$  - je v bezvodém stavu světle hnědý až zelený prášek, v hydratované podobě bledě zelený prášek, který je jen velmi málo rozpustný ve vodě a nerozpustný v lihu a etheru. V roztoku tvoří podvojně soli. Fluorid nikelnatý se připravuje zahříváním podvojněho fluoridu nikelnato-amonného nebo rozpouštěním hydroxidu nikelnatého v kyselině fluorovodíkové [12],
- *Kyanid nikelnatý*  $Ni(CN)_2$  - je v bezvodém stavu hnědožlutý prášek, v hydratovaném stavu jablkově zelená práškovitá látka, nerozpustná ve vodě. V roztoku tvoří komplexní sloučeniny (viz níže). Kyanid nikelnatý se připravuje srážením nikelnaté soli roztokem soli alkalického kyanidu [12],
- *Rhodanid nikelnatý*  $Ni(SCN)_2$  - je žlutohnědá práškovitá látka, která se rozpouští ve vodě za vzniku zeleného roztoku. V roztoku tvoří podvojně sloučeniny tzv. rhodanonikelnatany. Rhodanid nikelnatý se připravuje rozpouštěním uhličitanu nikelnatého v kyselině rhodanovodíkové nebo reakcí síranu nikelnatého s rhodanidem barnatým [12],
- *Dusičnan nikelnatý*  $Ni(NO_3)_2$  - je v hydratovaném stavu smaragdově zelená krystalická látka, velmi dobře rozpustná ve vodě. Využívá se v keramickém průmyslu k barvení na hnědo. Připravuje se rozpouštěním hydroxidu nikelnatého nebo uhličitanu nikelnatého v kyselině dusičné [12],
- *Dusitan nikelnatý*  $Ni(NO_2)_2$  - je v hydratovaném stavu červenožlutá krystalická látka, ve vodě rozpustná za vzniku zeleného roztoku. V roztoku tvoří komplexní sloučeniny, známé jako nitronikelnatany. Připravuje se reakcí dusitanu barnatého se síranem nikelnatým [12],
- *Síran nikelnatý*  $NiSO_4$  - se v hydratované podobě hexahydrátu vylučuje ve dvou modifikacích. První modifikace je stálá mezi 31,5 °C a 53,3 °C a má modrozelenou barvu, druhá je stálá nad 53,3 °C a má zelenou barvu. Za obvyčejné teploty krystaluje heptahydrát v smaragdově zelených krystalech, známých jako nikelnatá skalice. V přírodě se vyskytuje jako nerost morenosit.

V roztoku tvoří se sírany alkalických kovů podvojně sloučeniny. Sírany nikelnaté se připravuje rozpouštěním oxidu nikelnatého nebo uhličitanu nikelnatého ve zředěné kyselině sírové [12],



Obrázek č. 7: Morenosit ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) [14].

- *Uhličitan nikelnatý*  $\text{NiCO}_3$  - je světle zelená jemně krystalická látka, nerozpustná ve vodě, běžně se ovšem z roztoků získává zásaditý uhličitan nikelnatý. V roztoku lze s uhličitanem alkalických kovů získat podvojně sloučeniny. Uhličitan nikelnatý se připravuje srážením roztoků nikelnatých solí roztokem alkalického hydrogenuhličitanu [12].

### 2.6.2 KOMPLEXNÍ SLOUČENINY

#### Oxidační stav IV ( $d^6$ )

Komplexy  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  jsou velmi výjimečně stabilní na vzduchu a ve vodě se všechny bez výjimky rozkládají [12].

#### Oxidační stav III ( $d^7$ )

V oxidačním stavu  $\text{Ni}^{\text{III}}$  jsou některé komplexy stabilní na vzduchu, ale ve vodě se hned rozkládají. Např. fialová krystalická látka  $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$ , která oxiduje vodu za vývoje kyslíku, se získává fluorací směsi chloridu draselného a nikelnatého za zvýšené teploty a tlaku [15].

Vedle oktaedrických komplexů existují také komplexy, v nichž má  $\text{Ni}^{\text{III}}$  koordinační číslo 5, např. černý trigonálně bipyramidální  $[\text{NiBr}_3(\text{PEt}_3)_2]$  [15].

#### Oxidační stav II ( $d^8$ )

Nikelnaté komplexní sloučeniny jsou až na výjimky odolné vůči oxidaci. Tvoří soli se všemi anionty, ve vodném roztoku je běžný zelený hexaaquanikelnatý kation  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [15].

$\text{Ni}^{\text{II}}$  překračuje koordinační číslo 6 pouze vzácně, základní uspořádání jsou oktaedrická a čtvercová (koordinační číslo 4). Méně časté konformace jsou trigonálně bipyramidální (koordinační číslo 5), čtvercově pyramidální (koordinační číslo 5) a tetraedrické (koordinační číslo 4) uspořádání [15]. Pokud má nikl možnost vybrat si mezi tetraedrem a čtvercem, uplatňuje díky stabilizační energii ligandového pole v nízkospinových komplexech čtvercové ligandové pole. Ve vysokospinových komplexech záleží na druhu ligandu, v případě ligandu s velkými molekulami nebo atomy vznikají čtvercová ligandová pole a v případě ligandů s malými atomy nebo molekulami vzniká tetraedrické ligandové uspořádání. V případě velkého nadbytku komplexních částic v roztoku je nikl schopen uplatnit koordinační číslo 5, a to také v závislosti na velikosti ligandu. Rozměrné ligandy se váží v podobě čtvercové pyramidy a malé v podobě trigonální dipyramidy [12].

Nikl vytváří přednostně komplexní sloučeniny s dusíkatými ligandy, např.  $\text{NH}_3$ , en (ethylendiamin), bipy (bipyridyl), phen (fenanthrolin),  $\text{NCS}^-$  a  $\text{NO}_2$ . Amoniakáty mají při plném nahrazení molekul vody v nikelnaté soli na hexaamminnikelnatý kation  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  obvykle fialovou barvu. Pokud se nenahradí všechny molekuly vody, má látka obvykle modrou až tmavě modrou barvu. Amoniakáty se připravují převáděním amoniaku přes bezvodé nikelnaté soli nebo se k hydratovaným solím přidává roztok amoniaku. Roztok amoniakátů je modrý, protože ve vodě dochází k částečné výměně molekul amoniaku za molekuly vody [12].

Čtvercové konformace tvoří komplexy  $[\text{NiX}_4]^{2-}$ , tetrakyanonikelnatany jsou zlatožluté, tetrarhodanonikelnatany světle zelené (oktaedrické  $[\text{Ni}(\text{SCN})_6]^{4-}$  jsou však modré), tetrachloro-, tetrabromo- a tetrajodonikelnatany jsou modré [12].

### **Nižší oxidační stavy**

Nejvýznamnějším zástupcem je tetrakarbonyl niklu  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , za normálních podmínek těkává kapalina, která byla poprvé připravena roku 1888 L. Mondem a jeho spolupracovníky. Tato sloučenina je silně toxická, stejně jako oxid uhelnatý CO nutný pro její výrobu, a podléhá snadno oxidaci vzdušným kyslíkem [12].

### 2.6.3 ORGANICKÉ SLOUČENINY

Mezi organické sloučeniny patří:

- *Šťavelan nikelnatý*  $\text{NiC}_2\text{O}_4$  - je práškovitá nazelenalá látka, nerozpustná ve vodě, ale rozpustná v kyselinách a amoniakálním roztoku. V roztoku tvoří podvojné sloučeniny. Šťavelan nikelnatý se připravuje z hydroxidu nikelnatého nebo uhličitanu nikelnatého v kyselině šťavelové [12],
- *Octan nikelnatý*  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  - je jablkově zelená krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě, ale nerozpustná v lihu. Vodný roztok má sladkou chuť. Připravuje se rozpouštěním hydroxidu nikelnatého v chladné kyselině octové [12].

## 2.7 LOŽISKA NIKLU

Světová ložiska niklu na souši s 1 % a více Ni obsahují přibližně 130 milionů tun niklu. Z toho je 60 % niklu obsaženo v lateritech a 40 % v sulfidických ložiscích. Velké množství niklu obsahují také podmořská ložiska, která se nacházejí hlavně v Tichém oceánu [16]. Tyto manganové konkréce, obsahující zhruba 0,5 - 1,5 % Ni, se vyskytují ve velkém množství na mořském dně v hloubce asi 3500 až 4000 m. Přestože nejsou v současné době ekonomicky přínosné jako zdroj niklu, stanou se nepochybně důležitým zdrojem niklu v budoucnu [17].

Světová produkce niklu byla v posledních třech letech přibližně 3 040 000 tun. Jednotliví hlavní producenti jsou uvedeni v následující tabulce [16].

Tabulka č. 1: Světová těžba niklu [16].

	Produkce		Těžitelné zásoby	Celkové zásoby
	2005	2006		
<b>Austrálie</b>	189 000	191 000	24 000 000	27 000 000
<b>Botswana</b>	28 000	28 000	490 000	920 000
<b>Brazílie</b>	52 000	74 200	4 500 000	8 300 000
<b>Kanada</b>	198 000	230 000	4 900 000	15 000 000
<b>Čína</b>	77 000	79 000	1 100 000	7 600 000
<b>Kolumbie</b>	89 000	90 000	830 000	1 100 000
<b>Kuba</b>	72 000	73 800	5 600 000	23 000 000
<b>Dominikánská Rep.</b>	46 000	46 000	720 000	1 000 000
<b>Řecko</b>	23 200	24 000	490 000	900 000
<b>Indonésie</b>	160 000	145 000	3 200 000	13 000 000
<b>Nová Kaledonie</b>	112 000	112 000	4 400 000	12 000 000
<b>Filipíny</b>	26 600	42 000	940 000	5 200 000
<b>Rusko</b>	315 000	320 000	6 600 000	9 200 000
<b>Jihoafrická Rep.</b>	42 500	41 000	3 700 000	12 000 000
<b>Venezuela</b>	20 000	20 000	560 000	630 000
<b>Zimbabwe</b>	9 500	9 000	15 000	260 000
<b>Ostatní země</b>	25 000	25 000	2 100 000	5 900 000
<b>Svět celkově</b>	1 490 000	1 550 000	64 000 000	140 000 000

Pozn.: Hmotnostní jednotka u všech uvedených hodnot je tuna.



## 2.8 ZDRAVOTNÍ RIZIKA

Nikl patří mezi několik málo prvků, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně negativní [12].

Při velkých nebo pravidelně zvýšených dávkách niklu se silně zvyšuje riziko vzniku rakoviny. V současné době je nikl zařazen také mezi mutageny, tedy látky schopné negativním způsobem ovlivnit vývoj lidského plodu. Ohrožení takovými dávkami niklu však hrozí pouze pracovníkům metalurgických provozů, kteří se zabývají zpracováním tohoto kovu a nedodržují základní pravidla bezpečnosti práce [12].

V běžném životě se však poměrně často setkáváme s kožní alergií na nikl. Projevuje se u 6 – 10 % obyvatelstva a doprovází ji nejprve zarudnutí kůže, poté vznik kožních ekzémů (při trvalém styku s předměty z niklu). Zvláště nebezpečné jsou v tomto ohledu náušnice. Oblast ucha patří mezi velice citlivé části lidského těla a alergické působení zde může nabývat dramatictějších rozměrů – otoky hlavy, astmatické záchvaty apod. [12].

Kromě výše uvedených alergiků existují také lidé, kteří trpí alergií na nikl v mnohem větší míře. Těm pak způsobí alergické reakce např. i placení mincemi s obsahem niklu. V současné době probíhá v Bruselu diskuze o budoucnosti euromincí o hodnotě 1 a 2 euro, které obsahují nikl [12].

### 3. LATERITY

Laterit je půda, mocná často až 50 m, která se řadí do skupiny latosolů neboli oxisolů. Vzniká v tropických a subtropických oblastech pod savanami. Za vysokých teplot a periodického střídání vydatných srážek se značným výparem, nastává rychlá mineralizace humusu za zvýšeného uvolňování  $\text{CO}_2$ . Hydrolytický rozklad probíhá za neutrální ( $\text{pH}=7$ ) až slabě alkalické ( $\text{pH}>7$ ) reakce a vzniklé produkty zvětrávání jsou kyselé povahy ( $\text{pH}<7$ ). Silný výpar podmiňuje vztlínání uvolněných hydroxidických sloučenin Al a Fe k půdnímu povrchu, kde pak vytváří charakteristické zpevněné plochy (craquelles). Hliník je přítomen v diasporu, boehmitu a hydrargillitu, železo v limonitu, goethitu, hematitu a magnetitu. Pod povrchovým pancířem leží vlastní pestré lateritové pásmo, následuje kaolinizovaná zóna a silikátová matečná hornina (čediče, gabra, diabasy apod.) [18].

Při rozkladu hornin se tvoří nejen uhličitany hořečnatý, ale i hořečnaté hydrosilikáty. Ty přejmou také všechny nikl, který byl v původní hornině obsažen. Protože jsou mnohem méně rozpustné než uhličitany, zůstávají pozadu a shromažďují se na povrchu větrajících hornin. Tvoří tu kůry, složené převážně z jemně krystalické kyseliny křemičité, proniklé kyslíčníky železa a hořečnatými hydrosilikáty, které obsahují také veškerý nikl rozptýlený v původní hornině [19].



Obrázek č. 8: Lateritické zvětraliny, Madagaskar [20].

Laterit je častý v tropických oblastech, kde vzniká intenzivním a dlouhodobým zvětráváním podložních hornin. Vlivem vyšších teplot a většího množství srážek dosahuje větších mocností. Při tomto chemickém zvětrávání je vysoký podíl lehce rozpustných prvků - sodík, draslík, vápník, hořčík a křemík – prosakující vodou odváděn níže, těžce rozpustné prvky, jako je železo nebo hliník, zůstávají a zvyšuje se tak jejich zbytková koncentrace. Laterity vznikají téměř ze všech druhů hornin v oblastech, které nevykazují negativní vliv na proces laterizace, takže zvětraliny zůstávají na místě a nejsou erodovány. Laterity, které se dnes vyskytují mimo tropické oblasti, jsou produkty dřívější geologické epochy. Oxidy železa (goethit a hematit) dávají lateritu nejčastější červenou barvu [21].

Laterity jsou buď měkké až drobné, nebo tvrdé a mechanicky odolné. Laterit se může použít i jako stavební materiál, příkladem je chrám v Angkoru [21].

Laterizace je obzvlášť významná pro vytvoření laterálního lože. Bauxity jsou na hliník bohaté odrůdy lateritu, které se mohou tvořit z mnoha druhů hornin, pokud je odvod vody zvláště intenzivní. Laterizace ultramafických hornin (serpentinitu, dunitu, peridotitu s 0,2 – 0,3 % Ni) může vést k nakoncentrování niklu. Rozlišujeme dva druhy laterických niklových rud:

- *Niklové limonity* - jsou bohaté na železo. Na povrchu částic obsahují 1 - 2 % Ni vázaného na goethit,
- *Niklkřemičitanové rudy* s koncentrací Ni často nad 2 % [21].

### 3.1 GENEZE LOŽISEK LATERITU

#### 3.1.1 GEOCHEMIE ZVĚTRÁVÁNÍ

Působením exogenních sil, měnících zemský povrch a zahrnovaných pod obecný název faktory zvětrávání, dochází k přeměnám jak horninového substrátu, tak i k výrazným změnám chemismu a minerálního složení povrchové části ložisek nerostných surovin a jejich primárních aureol. Přítomnost ložisek, která lze z geochemického hlediska chápat jako primární anomální koncentrace prvků v zemské kůře, se uplatní v zóně procesů větrání více či méně výrazným, a často i značně rozsáhlým obohacením zvětralin minerály a prvky, které při zvětrávání ložiska a jeho primární aureoly, migrují. Sekundárně obohacené úseky označujeme jako sekundární aureoly (méně často se používají i jiné názvy – např. se označují jako sekundární proudy rozptylu, i když v mnoha případech při zvětrávání nedochází k disperzi užitečných komponent, ale naopak k jejich koncentrování v některých úsecích či polohách zvětralin při vzniku rozsypů kolem zvětrávajících masívů s rozptýlenou kasiteritovou mineralizací nebo nízkými primárními obsahy, například zlata) [22].

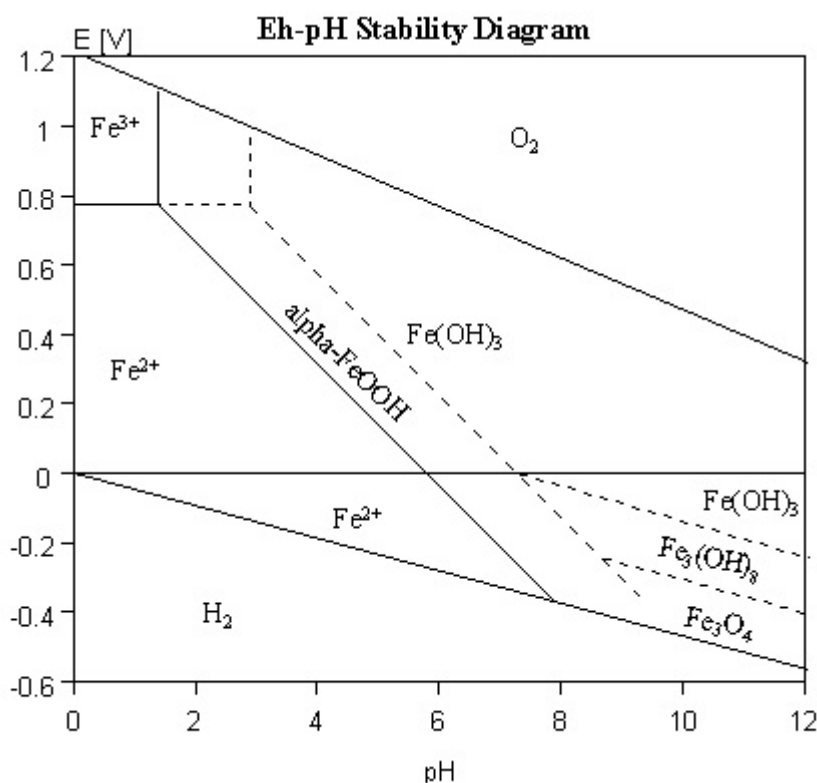
Při vzniku sekundárních aureol se uplatňují vlivy řady faktorů, ovlivňujících vztah mezi chemickým zvětráváním (rozkladem, dekompozicí) a fyzikálním zvětráváním (rozpadem, dezintegrací), které působí na rychlost tvorby zvětralinového pokryvu, jeho charakter, relaci mezi akumulací zvětralin a jejich erozí, které podporují nebo naopak omezující migrace jednotlivých komponent. Tyto faktory mohou mít platnost:

- *Kontinentální* (například současná a paleoklimatická situace),
- *Regionální* (například petrografický a strukturně-tektonický vývoj regionu, existence sezónních klimatických změn, charakter vegetačního pokryvu),
- *Lokální* (chemismus matečných hornin a jejich odolnost vůči procesům zvětrávání, evoluce lokální říční sítě, místní tvary reliéfu, charakter kontaktu mezi značně odlišnými typy hornin) [22].

K hlavním faktorům, které charakterizují geochemické podmínky ve zvětralinách, patří:

- Kyselost či zásaditost zvětralin,

- Minerální a chemická zonalita (makrokomponenty a mikrokomponenty) zvětralinového profilu,
- Oxidační či redukční charakter zvětralin jako celku a jejich jednotlivých horizontů (zejména stupeň oxidace sloučenin železa a manganu, jako nejdůležitějších složek sorpčního komplexu zvětralin s ohledem na indikační prvky). Graf forem železa v grafu Eh-pH je na obrázku č. 9,
- Propustnost zvětralin, jejich aerace, vztah mezi průsakem a vztlínáním podzemních vod,
- Mocnost zvětralin, jejich struktura a textura v jednotlivých horizontech, zralost zvětralinového profilu, geochemická adaptace případných alochtonních komponent (hlavně v důsledku vztlínání a odpařování podzemních vod) [22].



Obrázek č. 9: Graf forem železa v grafu Eh-pH [23].

Migrace jednotlivých prvků v zóně exogenních procesů probíhá jako součást a důsledek složitých procesů přeměny hornin, jejich přizpůsobení se k podmínkám prostředí, které se značně liší od podmínek jejich vzniku. Procesy, kterými se odstraňuje tento

nerovnovážný stav mezi horninou a prostředím, označujeme jako procesy zvětrávání. Dochází při nich k několika typům změn:

- Rozpadu horniny na bloky, balvany, štěrky, písek a jemnější částice bez podstatné změny minerálního složení (desintegrace horniny),
- Ke změně minerálního složení horniny, spojeného se změnou chemismu,
- K současné změně fyzikálních vlastností horniny (její desintegrací), tak i ke změně jejího chemismu (dekompozici horniny). Tento případ je nejčastější. Všude v přírodě probíhá mechanické a chemické zvětrávání souběžně. Podíl obou těchto procesů se může měnit v širokých mezích podle konkrétní situace [22].

V důsledku zvětrávání dochází ke vzniku určitých geochemických typů reziduálních a akumulacních typů zvětralin, odpovídajících určitému stadiu evoluce půdotvorných procesů, a tím i ke vzniku určitého typu sekundárních geochemických aureol [22].

### **3.1.2 CHEMICKÉ ZVĚTRÁVÁNÍ**

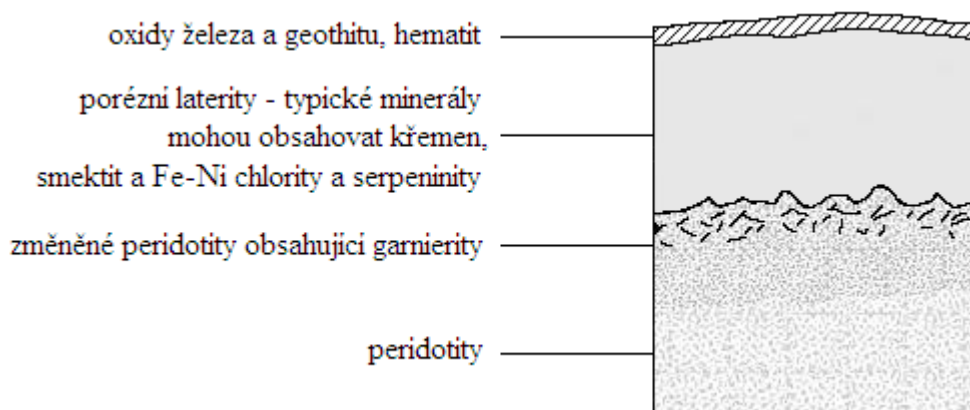
Nejúplněji probíhá v teplých a dostatečně vlhkých klimatických pásmech. V nejvyhraněnější podobě vede ke vzniku lateritických a bauxitických zvětralin. V našich klimatických poměrech se na zvětrávání hornin podílí jak zvětrávání chemické, tak i mechanické. S ohledem na posuny klimatických pásem, k nimž v geologické historii došlo a na existenci reliktních starých zvětralinových pokryvů, se budeme zabývat hlavní problematikou chemického zvětrávání v různých klimatických pásmech. Hlavní význam pro nás mají pochody chemického zvětrávání hornin v mírném klimatickém pásmu. Při chemickém zvětrávání hrají hlavní úlohu procesy ionizace, hydratace, hydrolýzy a oxidace. Nejrychleji se mění tmavé minerály magmatických hornin. Geochemicky lze tento proces charakterizovat jako dynamický proces migrace, disperze a koncentrace látek, vzniklých při působení exogenních faktorů na horninu za určitých fyzikálních, geografických a biogeochemických podmínek [24].

Pro vznik homogenních, intenzívně přeměněných, mohutných, dobře stratifikovaných, vyzrálých až senilních zvětralin působením chemického zvětrávání jsou příznivé zejména tyto faktory:

- Dostatečné množství srážek, především v teplejší části roku, kdy zvýšená teplota urychluje průběh reakcí. Dešťová voda již při průniku atmosférou rozpouští a vstřebává některé plynné látky, které pak spolu s látkami, jimiž se obohacují podzemní vody při průniku zvětralinami, vystupují jako aktivní látky, atakující jak minerály zvětralin, tak i horninový substrát (např.  $\text{CO}_2$ , produkty oxidace rozptýlené sulfidické mineralizace, kyslík nebo vodíkové ionty) [24],
- Dostatečná propustnost zvětralin, umožňující dostatečně rychlý pohyb podzemních vod a vymývání rozpustných sloučenin, které při zvětrávání vznikají (toto je jeden z důvodů, proč písčité eluvia nad žulami obsahují méně stopových prvků než jílovitá eluvia nad horninami bazickými) [24],
- Nepříliš členitá modelace reliéfu, která není příznivá pro silnou erozi a existenci výrazných mikroklimatických diferencí [24],
- Dostatečně hluboce zaříznutá říční síť, takže hladina podzemních vod je hluboko pod povrchem. Tato okolnost je důležitá hlavně proto, že procesy dekompozice hornin probíhají nejsilněji v zóně aktivního průsaku (v zóně mezi povrchem a hladinou podzemní vody). Příznivé je i kolísání úrovně této hladiny v době velkého množství srážek a době sucha (typické zejména pro některé tropické oblasti) [24],
- Biogeochemická aktivita, která vede k obohacení zvětralinového pláště o rostlinné zbytky (při jejich rozkladu se vytváří specifická půdní atmosféra, a dochází také k obohacování podzemních vod různými typy organických kyselin a organické látky slouží jako sorbent mnoha migrujících stopových prvků), spolupůsobí při migraci prvků změnou pH a Eh, odčerpáním některých stopových prvků kořenovým systémem spolu s vodou ze spodních poloh zvětralinového profilu a jejich navrácením do přírodního koloběhu v nejvyšší části půdního profilu (např. v opadaném listí, odumřelých částech rostliny apod.). Je třeba zdůraznit často neprávem opomíjený význam mikrobiální složky půd při tvorbě zvětralinového profilu a migraci prvků [24],
- Vhodná geologická stavba území (odolnost hornin proti chemickému větrání, jejich propustnost ovlivněná strukturou a texturou, existencí trhlin, tektonických zón, minerálním složením atd.). Vliv hornin na charakter zvětralin je výrazný hlavně u mladých půd [24],

- V našich poměrech je třeba mezi důležité pedogenetické faktory zařadit i antropogenní zásahy do přírodních procesů (zejména meliorace půd, orba, hnojení, změny vegetačního pokryvu). Lokální podmínky, nezbytné pro plné uplatnění uvedených faktorů, jsou často odlišné. V oblastech, nejpříznivějších pro vznik mohutných zvětralinových profilů v tropických humidních oblastech, vznikají lateritické pokryvy a bauxitické zvětralinové charakterizované novými, často zcela autonomními, paragenetickými vztahy mezi asociací chemických sloučenin a minerálů, vzniklých teprve v procesu zvětrávání, a proto dokonaleji adaptovaným k fyzikálně-chemickým parametrům prostředí, než byl horninový substrát [24].

Příklad lateritické zvětrávací zóny je na obrázku, který schematicky znázorňuje koncentrace prvků v niklonosném zvětralinovém plášti na serpentinitech [24].



Obrázek č. 10: Schéma niklonosného zvětralinového pláště [25].

Chemické zvětrávání hornin je charakteristické zejména pro peneplenizované, tektonicky málo aktivní úseky. V tektonicky neklidných oblastech dochází často ke střídání procesů chemického zvětrávání a eroze. V oblastech s nevyrovnaným reliéfem (příliš velkou energií reliéfu) dochází na návrších a svazích k erozi a specifickému průběhu procesu zvětrávání. V depresích je normální zvětralinový profil porušován přínosem splachů [22].

Zvětralinové pokryvy mají v regionálním měřítku zonální stavbu, odpovídající zhruba zonalitě klimatické. Nejdůležitějším faktorem, který se při vzniku této základní zonality uplatňuje, je množství srážek. Podle tohoto kritéria lze vyčlenit následující klimatická pásma:

- Extrémně aridní (pouště),
- Aridní,



- Semiaridní,
- Humidní,
- Extrémně humidní [22].

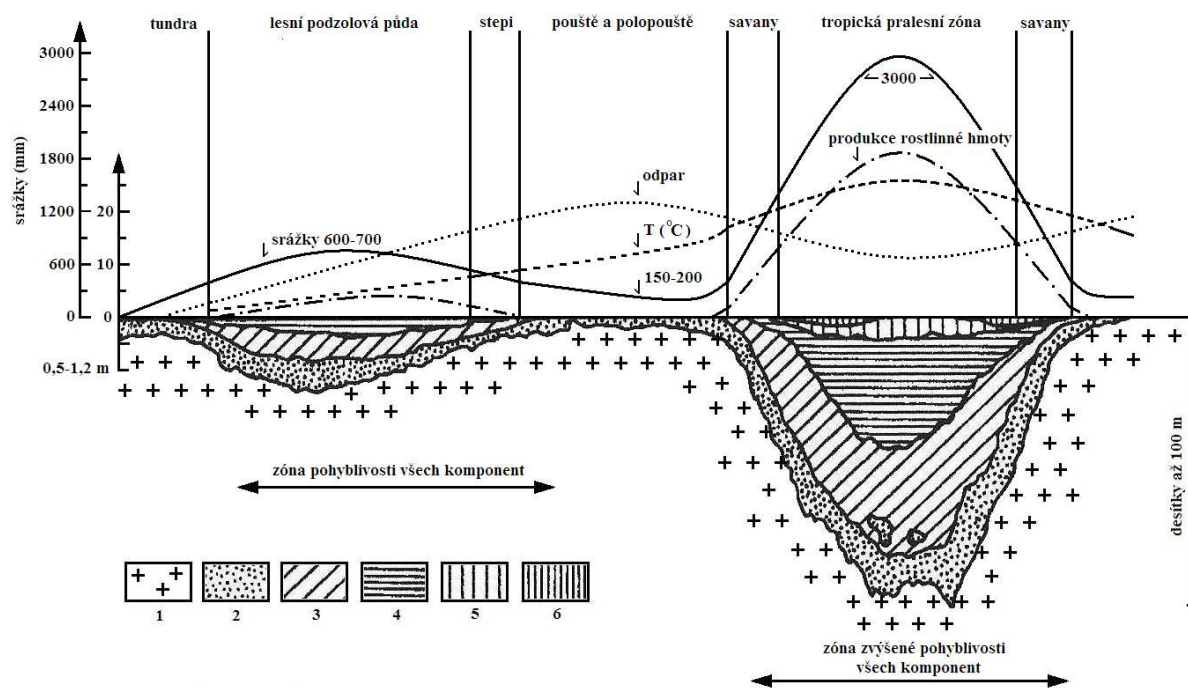
Hranicí mezi extrémně aridním pásmem a pásmem aridním tvoří izohyeta 200 mm ročních srážek, mezi aridním pásmem a pásem semiaridním (polopouštními) je to izohyeta 400 mm ročních srážek. Důležitější než absolutní objem srážek je jejich rozdělení v průběhu roku nebo v dlouhodobějším průměru a schopnost zvětralin zachytit dešťovou vodu a uchovat ji před vypařováním [22].

Důležitým faktorem zonality je i teplota a její variabilita v průběhu roku. Zóna klimatická je základním faktorem, který se pak dále promítá do zonality biogeochemické, hydrogeochemické a ovlivňuje charakter geochemických přeměn v zóně supergeneze [22].

Zonálnost exogenních geochemických procesů závisí na zeměpisné šířce a nadmořské výšce. Podle A. E. Fersmana ji ovlivňují tyto faktory:

- Směr pohybu půdních roztoků – v oblastech s přebytkem vláhy převládá průsak, v oblastech s deficitem vláhy převládá vztlínání,
- Hodnota pH prostředí – v oblastech aridních je alkalická, v oblastech humidních (tropických, a také v podmínkách tajgy) je kyselá (intenzivní vyluhování alkálií),
- Rozdíly v koncentraci půdních roztoků, závislé jak na množství srážek, tak i na intenzitě chemického zvětrávání – největší jsou v oblastech aridních, nejmenší v oblastech arktických,
- Rozdíly ve stupni akumulace humusu (akumuluje se v tajze, rozkládá v humidních teplých oblastech, deficitní je v oblastech pouští),
- Rozdílná intenzita migrace  $\text{SiO}_2$ , Fe a Al a dalších prvků,
- Rozdílný podíl chemického a fyzikálního zvětrávání při tvorbě zvětralinových profilů,
- Rozdílná intenzita slunečního záření, tvořící hlavní zdroj energetické bilance exogenní zóny a ovlivňující rychlost chemických reakcí (teploty nižší než 0 °C a teploty až kolem 50-70 °C),
- Rozdílné uplatnění mechanických procesů (působení ledu, vody, větru atd.),
- Rozdílné uplatnění faktorů biogeochemických [22].

Schematické znázornění vztahu mezi zvětrávacími zónami, klimatickými a vegetačními zónami na zemském povrchu je na obrázku č. 11.



Obrázek č. 11: Schéma vztahu mezi zvětrávacími, klimatickými a vegetačními zónami [26].

## 4. PŮVOD TESTOVANÉHO LATERITU

Metalogenetická oblast Drenica se nachází SZ v metalogenetické provincii Kopaonik. Niklonosné silikátové rudy, v oblasti povodí Drenica, se nachází mezi Dubovacem na severu a Štimlje na jihu, oblasti o 450 kilometrech čtverečních [28].

### 4.1 VÝSKYT NI-CO A FE RUD V KOSOVU

Rozlišujeme dva morfogenetické typy zvětrávací kůry v Kosovu:

- Plošné zvětrávání
  - primární (související minerál je Ni-Co minerál),
  - redeponované sekundární (související minerál je oolitický Fe-Ni minerál),
  - redeponovaná 'sekundární' zvětrávací kůra.
- Lineární zvětrávání
  - související se strukturálními deformacemi v rámci ultrabázických hornin,
  - související se serpentinitem a kontaktem s křídovým vápencem v krasu [29].

Matečné horniny silikátového minerálu leží nad serpentinity nebo místy jejich vzniku (např. ložisko Chitakovo). Produkty zvětrávání byly na krátké vzdálenosti transportovány povrchovou vodou a umístěny nad serpentinity, částečně také na kontaktní horniny (ložisko Glavica) nebo byly transportovány do větších vzdáleností a umístěny nad ultrabázické horniny (ložisko Suku) [29].

Matečné horniny Ni-Co silikátové mineralizace tvoří na zvětrávací kůře proměnlivé sekce/řezy. V ložisku Glavica je sekce nontroniticko-křemičitého složení. Typická nontronitová sekce se nachází v Lapušniku v rudním poli Čikatovo. V oblasti Baks-Krljica vznikla pravděpodobně křemičitá sekce s rudou pod opálo-křemennou zónou. V Kosovu je pravděpodobně více takovýchto sekcí [29].

Výše uvedené rozdělení minerální rudy a primárních zvětralých hornin v Kosovu je jen obecným dělením, které je založeno na dostupných geologických datech [29].



Obrázek č. 12: Povrchový důl ložiska lateritního niklu nedaleko Glogovac [27].

Pozn.: V oblastech Čikatova (Dushkaja a Suke) a Gllavica probíhal dříve provoz povrchového dolu na těžbu lateritu. Zbývající dobyvatelné zásoby byly odhadnuty na 13.2 Mt. Tyto zásoby v průměru obsahují 1,42 % Ni a 0,05 % Co. Výroba byla přerušena v roce 1999, ale má pokračovat [27].

Silikátové Ni-Co rudy se dělí na redeponovanou 'sekundární' zvětrávací kůru, obnaženou v pliocénních horninách ultrabazického masivu Dakovica, a redeponovaný silikátový Ni-Co minerál ve čtvrtohorních sedimentech pánve Drenica v blízkosti zvětralých ložisek Ni-Co (Kamenica, Suk-Staro Čitakovo) [29].

Větší množství silikátového niklu je odvozeno od hornin ovlivněných lineárním zvětráváním zvláště tam, kde byly deformovány ultrabazické a přilehlé horniny v kontaktu s ultrabazickými horninami a krasovým vápencem. V obou případech byla Ni mineralizace výsledkem hydraulického transportu niklu z matečné horniny a jeho usazení ve vhodném geologickém prostředí. Vymezené oblasti silikátového Ni-Co minerálu v Kosovu jsou:

- *Centrální Kosovo* - obsahuje značné množství silikátových Ni-Co minerálů,
- *Metohija oblast Glavica* – známá pro zvýšený výskyt minerálu garnierit [30].

Niklonosná zóna Centrálního Kosova zahrnuje celou pánev Drenica, méně perspektivní Goleš-Glavica a Staro Selo v oblasti Goleš-Štimlje. Rudy Fe-Ni mají v Kosovu velké rozšíření a tvoří nesouvislý pás dlouhý 50 km. Ruda je obsažena v serpentinitu, který je okrajově diskordantně překryt usazeninami svrchní křídly. Nejznámější výskyt rudy je v oblasti Trstenik, v nejsevernější části regionu Drenica [30].

Vrstvy a čočky Fe-Ni rudy jsou umístěny mezi spodním serpentinem a nadložní svrchní křídou, nebo tvoří tenké proplástky ve svrchní křídě složené z pískovců a slepenců, přikryté různými vápenci [30].

## 4.2 RUDNÍ POLE DRENICA

Mezi nejdůležitější ložiska niklonosného železa, která se nacházejí v Kosovu, patří rudná pole v Drenici a Kachaniku [30].

Hlavními niklonosnými rudními tělesy v metalogenetické oblasti Drenica jsou ložiska Čikatovo a Glavica. Další výskyt je zaznamenán v oblastech Baks, Vrbica, Gladno Selo, Stankovići, Mirjačii, Miren a další. Niklo-silikátová mineralizace byla v těchto oblastech řízena těmito faktory:

- Přítomností peridotitového masivu (Dobroševac, Goleš) a kontaktem těchto ultrazásaditých hornin a triasových břidlicových hornin,
- Předrudními zlomovými jevy,
- Hydrotermálním prouděním,
- Zvětráváním povrchu [28].

Aktuálně dostupná data, založená na dlouhodobých studiích jasně ukazují, že se ložiska niklové silikátové rudy Čikatovo a Glavica a další ložiska v oblasti vesnic Gladno Selo, Vrbica, Baks, Mirena, Mijačiči, Stankovići vytvořila ve stejném geologickém období svrchního miocénu. Metalogenetická oblast Drenica tudíž patří do doby oligocén-miocén alpínské metalogenetické epochy [28].

Několik ložisek oolitické železné rudy s velkým množstvím niklu se nachází také blízko Drenice, ležící západně od města Pristina. Nejdůležitější ložiska jsou ta, která leží na území Trsteniku, Vrbovcí a Gradině (tyto ložiska dříve zkoumali Todorovic a Novovic, 1959). Patří k sedimentárnímu typu ložisek, vytvořených v lateritické kůře a primárních lateritických ložiscích, a jsou překryty svrchněkřídovými pískovo-karbonátovými sedimenty. Ruda má nízký podíl železa (obsahuje zhruba 30 % až 35 % Fe), ale vysoký obsah niklu (mezi 1,5 % a 2,5 % Ni), a 3,5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [28].



Obrázek č. 13: Mapa oblasti [30].

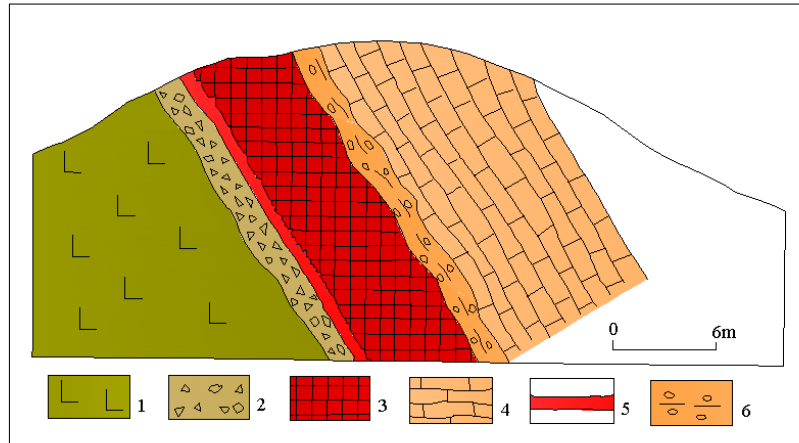
#### 4.2.1 LOŽISKO TRSTENIK

Ložisko Trstenik se nachází severně od Banjici u železnice Kosovo Polje-Peć. Geologie oblasti Trstenik naznačuje rudní horizont Fe-Ni mezi serpentinity a usazeními svrchní křídý. Nadložní slepence a pískovce jsou propláskovány oolitickou železnou rudou, zatímco ve spodní části leží téměř 0,7 m mocný jaspis (obrázek č. 14). Celou zónu porušila a zvrátila řada významných tektonických událostí. Rudní těleso je mocné zhruba 3 až 13,5 m [30].

Mezi hlavní charakteristické znaky ložiska patří:

- Průměrné podíly základních kovů jsou: 35% Fe (max. 41,50 %) a 0,97 % Ni,
- Charakteristické složení zóny minerální rudy - serpentinit, břidlicový serpentinit, detrit včetně minerálních oolitů a pisolitů, jaspis, oolitická ruda a nahoře slepenec a pískovec s vloženou oolitickou rudou,
- Minerální složení - dominantním minerálem je magnetit, který je částečně martitizovaný, dále lze nalézt hematit, chromit a velmi vzácně pyrit nebo markazit,

- Silikáty železa - jsou přítomny jako chamosit. Způsob výskytu niklu, jeho koncentrace a rozšíření nebyly dosud zkoumány [30].



Pozn.: 1. Serpentinit, 2. Bazální brekcie, 3. Oolitická ruda Fe-Ni, 4. Svrchnokřídový vápenec, 5. Jaspis, 6. Slepenec.

Obrázek č. 14: Příčný profil niklonosného ložiska Trstenic [30].



## 5. METODY POUŽÍVANÉ PŘI ÚPRAVĚ LATERITU

### 5.1 MAGNETICKÉ ROZDRUŽOVÁNÍ

Magnetické rozdrůžování se zakládá na využití rozdílných magnetických vlastností mezi užitkovou složkou (užitkovým nerostem) a jinou složkou, např. odpadní hlušinou. Při magnetickém rozdrůžování se uplatňují tyto vlastnosti:

- Magnetická vodivost (tj. magnetická permeabilita), která charakterizuje schopnost látek propouštět siločáry, a tím i jejich magnetickou vodivost,
- Schopnost magnetizace (tj. magnetická susceptibilita), která udává předpoklad látek pojmout magnetismus [31].

Při magnetickém rozdrůžování nerostných surovin jsou v praxi využívány zejména přirozené magnetické vlastnosti nerostných surovin. U některých nerostů je však možno uměle měnit magnetickou vodivost. Nejčastěji jsou uplatňovány různé pražící procesy, jako je např. proces magnetického pražení, při kterém se mění také chemické složení železné rudy a její struktura. Tyto změny zpravidla způsobují zvýšení magnetické vodivosti užitkové složky. Jsou však nákladné, a proto se využívají jen v omezené míře [31].

Při rozdrůžování nerostných surovin v magnetickém poli se vedle magnetických vlastností jednotlivých složek uplatňují rovněž mechanické síly, které při průchodu magnetickým rozdrůžovačem působí na jednotlivá zrna (gravitační, odstředivá síla, odpor prostředí apod.). K magnetickému rozdrůžování dojde v případě, jestliže je magnetická síla působící na magnetickou složku větší, než jsou mechanické síly. Naproti tomu, při působení na nemagnetickou složku musí být magnetická síla menší než síla mechanická [31].

Podle toho, jak různě se látky chovají v magnetickém poli, je rozdělujeme na látky:

- Paramagnetické – jsou přirozeně magnetické nebo se stávají magnetickými, jestliže jsou vystaveny působení magnetického pole. Tyto látky jsou magneticky vodivé. Pokud se vloží do magnetického pole, pak toto pole zesilují, neboť se magnetizují ve směru jeho intenzity. K těmto látkám patří např. magnetit, wolframit, dolomit a další,
- Feromagnetické – tyto látky se od paramagnetických odlišují tím, že jejich schopnost magnetizace (susceptibilita) je proměnlivá a závislá na intenzitě magnetického pole a tvaru přiváděných zrn,



- Diamagnetické – např. křemen, vápenec nebo korund. Diamagnetismus je v přírodních látkách nevýrazně vyvinutý a nelze ho využívat k magnetickému rozdělování [31].

### 5.1.1 OBJEMOVÁ MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA

Magnetická susceptibilita prostředí sehrává při magnetickém rozdělování podobnou úlohu jako hustota prostředí při gravitačním rozdělování. Je to schopnost látky přijmout magnetismus. Magnetická susceptibilita vyjadřuje magnetické vlastnosti látek. Chování minerálů v magnetickém poli je závislé na jejich susceptibilitě, resp. permeabilitě. Susceptibilita i permeabilita jsou vztaženy na objemovou jednotku látky v magnetickém poli [32].

Magnetické vlastnosti diamagnetických, paramagnetických a feromagnetických látek jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka č. 2: Magnetické vlastnosti látek [31].

Látky	Intenzita magnetizace [A.m <sup>-1</sup> ]	Permeabilita	Susceptibilita	
			Objemová	Měrná
Diamagnetické	$I < 0$	$\mu < 1$	$\chi < 0$	$\chi < 0$
Paramagnetické	$I > 0$	$\mu > 1$	$\chi > 0$	$\chi > 0$
Feromagnetické	$I \gg 0$	$\mu \gg 1$	$\chi \gg 0$	$\chi \gg 0$

Magnetické rozdělování nerostů je závislé na jejich magnetických vlastnostech. Z toho tedy vyplývá, že:

- Rozdělovače s vysokou intenzitou magnetického pole se používají pro slabě magnetické látky. Tyto rozdělovače mají uzavřené magnetické soustavy, tzn., že jsou póly magnetu tvarově různě ukončeny a uloženy proti sobě. Tato soustava pak vytváří magnetické pole velké intenzity, které závisí na šířce pólů, mezer mezi nimi, a také na jejich tvaru,
- Rozdělovače s nízkou intenzitou magnetického pole se používají pro silně magnetické látky. U těchto rozdělovačů se používají otevřené magnetické soustavy, které vytváří malou intenzitu magnetického pole [31].

Při magnetickém rozdružování hraje podstatnou úlohu jemnost přiváděné suroviny. Přitom platí, že účinnost rozdružování klesá se zmenšující se velikostí zrna. Při velikosti 0,1 až 0,2 mm už není dosahována potřebná selektivita. Částice těchto velikostí je možno rozdružovat s potřebnou selektivitou jen za mokra. Toto omezení je způsobeno tím, že při tření částic mezi sebou za sucha dochází ke vzniku tzv. tritoelektrického náboje. Následkem vzniku těchto nábojů vznikají shluky zahrnující v sobě jak částice užitečných nerostů, tak také hlušiny. Jejich chování v magnetickém poli závisí na tom, zda je ve shluku větší počet částic magnetického nebo nemagnetického produktu. Působení elektrostatických nábojů lze zamezit v elektricky vodivém prostředí, jako je např. voda [31].

## 5.2 HYDROMETALURGICKÁ VÝROBA KOVŮ

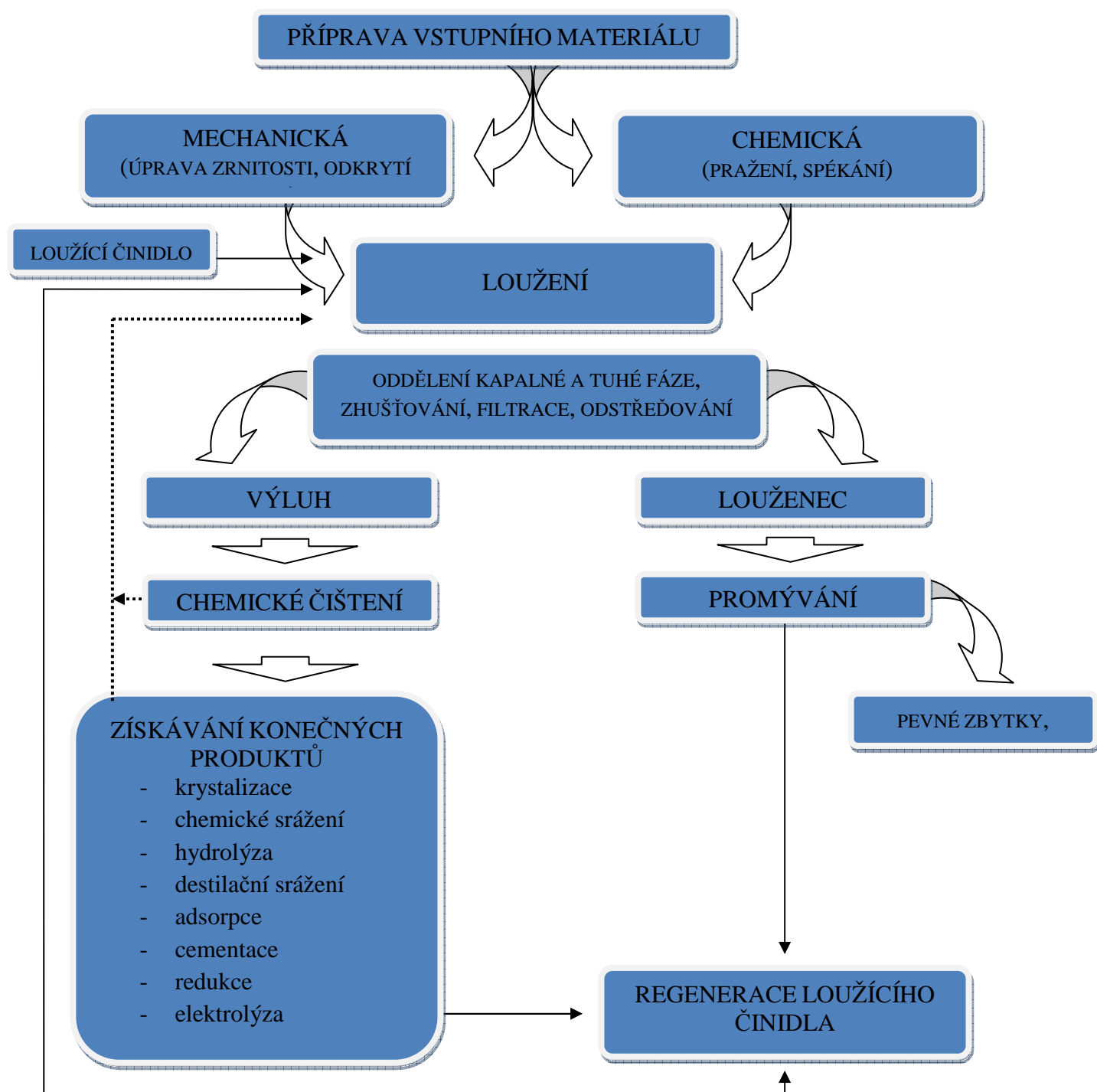
Hydrometalurgická výroba kovů je kombinací několika základních pochodů, které se používají také v jiných výroбах, např. při úpravě rudných a nerudných surovin nebo v chemické výrobě [33].

Mezi nejdůležitější etapy hydrometalurgické výroby kovů patří:

- Drcení a mletí suroviny na takovou velikost zrn, která je nejvhodnější pro zvolený technologický postup,
- Tepelná úprava surovin jako např. pražení (nutná jen v některých případech),
- Vyluhování a promývání zbytků po vyluhování,
- Oddělování kapalné fáze od tuhé,
- Chemické čištění výluhu,
- Získávání kovů z roztoků [33].

Volba vhodných pochodů i jejich pracovních podmínek se stanoví na základě několika rozhodujících faktorů, jako jsou např. charakter zpracované suroviny, použité loužící prostředky, požadavky kladené na vyráběný kov, místní podmínky, energie, které jsou k dispozici apod. [33].

Schéma celého procesu loužení, včetně přípravy vstupního materiálu, je zobrazeno na obrázku č. 15.



Obrázek č. 15: Schéma procesu loužení [33].

### **5.2.1 DRCENÍ A MLETÍ**

Každému procesu vyluhování rud předchází její drcení a mletí. Účelem mechanického rozpojení rudy je zpřístupnění částic minerálů působícím chemickým činidlům. Je nezbytné hlavně tehdy, pokud jsou minerální částice z části nebo zcela obklopeny pro roztoky nepropustnou horninou. Proto se v hydrometalurgických provozech jemně prorostlé rudy nejčastěji melou na velikost 0,7 až 0,047 mm. Mletí se často provádí v roztoku činidla, jehož se používá k vyluhování, neboť se tím značně zkrátí doba následujícího rozpuštění [33].

Jednou z hlavních podmínek, určujících náklady na zpracování rudy, je spotřeba energie. Díky tomuto faktoru je drcení a mletí nejdražším úkonem hydrometalurgie. Proto patří přepracování starých rudných odpadů nebo podzemní loužení k podstatně levnějším hydrometalurgickým výrobním procesům. Nízkou cenou se také vyznačuje perkolace, protože nevyžaduje mletí [33].

Poměrně snadno lze vyloužit ryzí kovy a minerály, jejichž struktura je charakterizována iontovou vazbou. Za normálních podmínek se obtížněji vyluhují sulfidy,

především sulfidy složité. Obtížné je také loužení některých jiných složitých sloučenin, jako jsou ferity, silikáty a kombinované sloučeniny některých oxidů [33].

### **5.2.2 TERMICKÉ ÚPRAVY**

Dalším důležitým úkonem, v mnoha případech nutným pro následující zpracování rud a koncentrátů vyluhováním, je pražení. Pražení jako přípravný hydrometalurgický proces má za úkol dosáhnout těchto základních cílů:

- Vytvořit sloučeniny rozpustné ve vodě nebo v chemických činidlech,
- Převést nežádoucí složky do nerozpustné formy [33].

Smyslem této etapy je úspora činidel potřebných k vyluhování a zabránění přechodu znečišťujících látek do výluhu [33].

V některých případech je nutno rudné minerály před vyluhováním spékat nebo tavit s rozličnými chemickými činidly. Úkolem tohoto způsobu zpracování je převést tyto minerály do rozpustné sloučeniny. Jako příklad je možno uvést tavení wolframitu, chromitu a vanadových strusek se sodou [33].

Někdy je pro vyluhování výhodnější kusový materiál než jemnější podíl (spečenec nebo tavenina), získaný drcením nebo mletím, a proto se před spékáním rozemletá ruda míchá s přísadami a skusoví se peletizací. Suché pelety se spékají [33].

### **5.2.3 LOUŽENÍ**

Vyluhování rozpustných součástí rudy nebo předem upravených produktů je jedním z mnoha kroků hydrometalurgické výroby. Jeho rychlost je určena podmínkami rozpouštění rozpustných složek v soustavě představované roztokem a tuhou látkou. Během rozpouštění ubývá rozpouštědla, které se spotřebovává na rozpouštění vyluhovatelných užitkových složek i na nežádoucí reakce s průvodní jalovinou [33].

Z činitelů určujících rychlost rozpouštění rudných minerálů mají hlavní význam:

- Koncentrace rozpouštědla,
- Koncentrace látek umožňujících nebo urychlujících rozpouštění,
- Teplota a tlak,

- Podmínky míchání nebo přivádění čerstvého roztoku,
- Poměr mezi krystalickým a koloidním (koloid je látka rozptýlená ve formě částic) podílem rozemleté rudy,
- Poměr hmotnosti roztoku k hmotnosti zpracované rudy (K/T),
- Přítomnost látek v roztoku, které se adsorbují na povrchu rudných minerálů (adsorpce – nahromadění částic na povrchu jiné látky),
- Přítomnost škodlivých příměsí [33].

K rozpouštění rudných minerálů se používá roztoků karbonátu sodného nebo amonného, amoniaku, roztoků kyanidů, hydroxidu sodného, chloridu sodného nebo kyseliny sírové, chlorovodíkové, dusičné atd. [33].

Rozpouštění některých rudných minerálů vyžaduje přítomnost kyslíku nebo oxidačních látek, jiné rudné minerály vyžadují naopak ke svému rozpuštění látky redukční [33].

Při hydrometalurgických pochodech má podstatný význam i prostředí tvořené rozpojenou horninou. Při agitačním způsobu vyluhování je toto prostředí tvořeno vrstvou drobných částic vznášejících se v roztoku. Při vyluhování perkolací jde o vrstvu nepohyblivých zrn, jejichž mezerami roztok prosakuje. Při vyluhování rmutu je velice důležitý stupeň zředění, udávaný poměrem K:T. Tento poměr má zásadní vliv na intenzitu promíchávání a dobu rozpouštění. Tato rychlost není stejná, nýbrž se mění během vyluhování [33].

Vliv viskozity rmutů se projevuje snížením rychlostí difúze, a tím i rychlosti vyluhování. Hlavním činitelem, zvyšujícím viskozitu, jsou jemně dispergované částice, jejichž velikost se blíží částicím koloidním. Také vliv bobtnání některých druhů rud způsobuje zvětšení viskozity během procesu vyluhování [33].

### **5.2.3.1 ODDĚLOVÁNÍ KAPALNÉ A TUHÉ FÁZE**

Oddělování kapalné a tuhé fáze se v hydrometalurgii obvykle provádí usazováním a filtrací. Protože i tyto pochody znamenají v hydrometalurgii značné náklady zatěžující zpracování, projevuje se v poslední době snaha získat kovy přímo ze rmutů. Jako příklad lze uvést využívání iontoměničů nebo kapalných extrakčních činidel, jako je tomu u procesu

Solvent in Pulp. Při zpracování výluhů s obsahem mědi je doporučen způsob jejího vycementování přímo ze rmutu. Po aktivaci se prachová měď odděluje flotací [33].

Využívání kapalných extrakčních činidel se zejména v poslední době velmi rozšířilo. Nejen, že šetří značně vysoké náklady na usazování, ale umožňují také značné zmenšení objemu kyselých roztoků potřebných vyluhování. To se pak projeví ve snížené spotřebě extrakčních organických činidel [33].

Extrakční procesy ve spojení s předchozím čištěním výluhů od nerozpustných látek jsou v současné době velmi rozšířeny, a to nejen při výrobě uranu a ušlechtilých kovů, ale také při výrobě mědi, niklu, kobaltu a některých jiných kovů [33].

Jestliže se při výrobě nevyužívá selektivních extrakčních pochodů, je nezbytné výluhy před konečnou fází zpracování zbavit některých průvodních kovů, které se jako nečistoty rozpustily s hlavním kovem a které by při dalším zpracování vadily, nebo by se vyloučily spolu s hlavním kovem, a tím by jej znehodnotily. K čištění výluhů se nejčastěji používá cementace, změny hodnoty pH nebo specifických chemických činidel [33].

### **5.2.3.2 ZÍSKÁVÁNÍ KOVŮ Z ROZTOKŮ**

Srážení kovů nebo jejich sloučenin z vhodně upravených roztoků je jednou z hlavních operací, určujících úspěšnost celého procesu. Nejčastěji se využívá těchto způsobů srážení:

- Srážení kovů z roztoku elektrickým proudem,
- Srážení kovů cementací,
- Srážení hydrolýzou,
- Srážení chemickými činidly,
- Srážením ohřevem v destilátorech,
- Získávání chemických sloučenin kovů krystalizací,
- Srážení adsorpcí [33].

Velkou výhodou hydrometalurgie je, že lze do konečné fáze výroby kovů zařadit jejich srážení elektrickým proudem. Tak je možné získat vysoce čistý konečný výrobek bez předchozí rafinace. I když je spotřeba elektrické energie následkem nutného rozkladu

elektrolytu až 10x vyšší, přesto cena za elektrolyticky vyrobený kov kryje a v některých případech převyšuje potřebné náklady na jeho rafinaci [33].

V poslední době se především při srážení ušlechtilých kovů cementace nahrazuje jejich adsorpcí na aktivní uhlí hlavně z toho důvodu, že po provedené desorpci může být aktivní uhlí znovu regenerováno [33].

O ostatních uvedených způsobech rozhodují především zvolené technologické procesy, požadavky odběratelů, a také finanční náklady [33].

Protože kovy vyrobené elektrolýzou, nemají vhodné vlastnosti, aby se mohly přímo mechanicky zpracovat, je nezbytné jejich přetavení [33].

Kovy získané cementací, mívají velmi nízký obsah vlastního kovu, a proto se musí před dalším použitím rafinovat [33].

### **5.2.3.3 ZPŮSOBY LOUŽENÍ**

Rozeznáváme tyto druhy loužení:

- Podzemní loužení – se využívá k loužení chudých ložisek Cu, U a Au. Roztoky, které obsahují vhodné činidlo, se čerpají do vrtů, pronikají horninou a rozpouštějí minerály v rudy. Podmínky tohoto typu loužení jsou vzhledem k velké hloubce analogické autoklávovým pochodům [33],
- Loužení na hromádách – se využívá k loužení chudých uranových rud. Ruda se kropí z vrchu vodou nebo zředěným roztokem  $H_2SO_4$ . Roztok lze přivádět přímo do vrstvy rudy [33],
- Loužení prosakováním roztoků (difuzní loužení) – perkolace, se používá u Cu, U a Au rud s větší zrnitostí, u pelet nebo spečenců. Vyluhovací roztok se čerpá náplní zespodu nebo se nechá náplní volně protékat. Prosakovací rychlost je větší než  $2\text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ . Mezi výhody čerpání roztoků zdola patří např. menší zředění roztoku, rovnoměrné prosakování roztoku vsázkou a dobré prosakování i při netříděném materiálu, který obsahuje jemné částice [33],
- Loužení promícháváním (tzv. agitací) – na tento typ loužení má vliv poměr kapalně a tuhé fáze. Toto loužení se provádí nepřetržitě nebo přerušovaně [33],



- Tlakové loužení – zvýšením teploty a tlaku dochází k urychlení reakcí, některé se teprve za těchto podmínek uskutečňují. Tyto podmínky lze vytvořit v tlakových nádobách, tzv. autoklávech [33].

Při autoklávových pochodech za spolupůsobení O<sub>2</sub> dochází:

- K oxidaci kovů nebo nižších oxidů na rozpustnou formu,
- K oxidaci průvodních prvků, na které je vázán vyráběný kov:



- K oxidaci obou složek:



#### 5.2.3.4 LOUŽÍCÍ ČINIDLA

Výběr vhodného loužícího činidla závisí na těchto faktorech:

- Chemická a fyzikální podstata louženého materiálu,
- Cena rozpouštědla,
- Korozní účinky rozpouštědla na aparaturu,
- Selektivita rozpouštědla vzhledem k loužené látce,
- Možnost regenerace loužícího činidla [33].

Požadavky na loužící činidlo (vyluhovací roztok):

- Musí rozpouštět vyluhované minerály dostatečně rychle,
- Musí být levný a k dispozici v potřebném množství,
- Má být po oddělení kovu znovu použitelný (regenerovatelný) [33].

Podle chemické povahy se loužící činidla dělí na:

- Vodu – používá se na loužení praženců po sulfatačním nebo chloračním pražení a taky na loužení např. Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,
- Vodné roztoky solí - Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> se používá na loužení CuS, NaCN na loužení Au, Na<sub>2</sub>S na loužení Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na loužení Ag,
- Chlorovanou vodu – používá se na loužení ZnS,
- Kyseliny – nejčastěji H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

- Zásady – se používají nejčastěji při loužení bauxitů a Al,  $\text{NH}_4\text{OH}$  na loužení Cu a Ni [33].

## 5.3 FLOTACE

### 5.3.1 PRINCIP FLOTACE

Flotace, jako proces úpravy nerostných surovin, je založena na rozdílných fyzikálně-chemických vlastnostech povrchu rozduřovaných minerálních zrn, které pro jednotlivé minerály podmiňuje rozdílná specifická povrchová energie. Volná energie částice v libovolné soustavě se skládá z její potenciální a povrchové energie. Potenciální energie je úměrná velikosti specifického povrchu částice velikosti flotovaných zrn a je určena jejím průměrem (většinou nepřevyšuje 0,6 mm). Při flotaci rud je maximální velikost flotovaných zrn asi 0,1 až 0,25 mm. Při úpravě nerudných surovin, uhlí, grafitu, síry a jiných minerálů s malou hustotou mohou do pěnového produktu přecházet zrna až do velikosti 2,0 mm při speciálních flotačních režimech [34].

Flotační proces můžeme definovat jako způsob rozduřování, založený na schopnosti daných minerálů vyplavat na hladinu flotačního rmutu a plavat, druhých klesat a zůstat v objemu rmutu. Samozřejmě je, že takováto definice je nepřesná, protože neodráží postatu dějů a jevů odehrávajících se ve flotačním procese na rozhraní tří fází [34].

Podstatu flotačního procesu přesněji vystihuje definice prof. K. A. Razumova: „Flotace, jako proces oddělování minerálů, je založena na rozdílné schopnosti minerálních zrn přichytit a ustálit se na povrchu fázového rozhraní“ [34].

Polohu, kterou bude mít částice malého rozměru ve vztahu k povrchu fázového rozhraní dvou fází při dotyku s povrchem fázového rozhraní, určuje jen hodnota specifických povrchových energií koexistujících fází. Přitom v souladu s druhou termodynamickou větou celý systém musí dosáhnout stavu odpovídajícímu minimu volné energie [34].

Rozdílná schopnost minerálních zrn udržet se na povrchu fázového rozhraní vyplývá z rozdílných hodnot jejich specifické povrchové energie, jejíž velikost závisí na chemickém složení a stavby strukturní mřížky minerálů. Jak je známo ze studie mineralogie, jednotlivé minerály se od sebe odlišují chemickým složením a stavbou mřížky, a proto mají různou hodnotu povrchové energie na rozhraní fází minerálů – plyn a minerál – kapalina. Proto je

flotace na rozdíl od jiných úpravnických rozdružovacích způsobů univerzálním procesem, protože neexistují principiální omezení ve vztahu k možnosti použití flotace na oddělování jakýchkoli minerálů. Univerzálnost flotačního procesu se dosahuje ještě také tím, že se používá selektivního působení flotační reagenty, které se absorbují na povrchu zrn určitých minerálů, a tím výrazně mění jejich povrchovou energii v požadovaném směru podle toho, který minerál má flotovat [34].

Dosavadní praxe během staleté existence flotace potvrzuje principiální možnost použití této rozdružovací metody na oddělování libovolných minerálů. Seznam minerálů a materiálů, tedy složek přírodních a sekundárních zdrojů suroviny, upravovaných flotací, se rychle rozšiřuje a oblast použití flotace zasahuje do celé řady průmyslových odvětví. Flotace se uplatňuje při úpravě velkého počtu různých druhů nerostných surovin, při zpracovávání odpadových kalů z papíren a textilních továren, při odstraňování tiskařské černi ze starého papíru, ve farmaceutickém průmyslu atd. [34].

### **5.3.2 VÝZNAM FLOTACE**

Flotace, jako technologický postup úpravy nerostných surovin a druhotných surovin, může řešit důležitou úlohu při zabezpečování efektivního, racionálního a komplexního využívání nerostných zdrojů [34].

Hlavním významem a předností flotace před jinými metodami je umožnění získávat jemné vtroušené a jemné prorostlé užitkové složky z nerostných surovin všech druhů. Před zavedením flotační úpravy přecházela větší část velmi jemně vtroušených a prorostlých užitkových složek monominerálních i polyminerálních surovin do odpadu na odval. Obsah užitkových složek v odpadech gravitační úpravy býval často velmi velký. Proto se po vybudování flotačních úpraven znovu zpracovávaly, resp. zpracovávají některé staré odvaly. Přitom se získalo značné množství kovu nebo jiné užitkové složky, které se považovaly za nevyužitelné. Po zavedení flotace se podstatně rozšířily průmyslové zdroje nerostných surovin, protože se touto metodou mohou upravovat i chudé rudy s nízkým

obsahem kovu, jako např. měděné rudy s obsahem pod 1,0 % Cu, cín – wolframové rudy do 0,1 % Sn nebo W, molybdenové rudy do 0,01 % Mo apod. [34].

Další významnou předností flotace je možnost komplexního získávání a využití všech složek suroviny. Přitom flotace způsobila v úpravnictví skutečný převrat. Do zavedení flotace se např. z polymetalické rudy dal získat jen kolektivní koncentrát, protože užité minerály mající blízké fyzikální vlastnosti nebylo možné oddělit gravitačními, magnetickými a jinými procesy úpravy. Kolektivní koncentráty jsou obvykle nevhodnou vsázkou pro účinný hutnický proces, a tím se stávalo, že se získával pouze jeden kov a další se ztrácely. Selektivní flotací můžeme v současnosti z polymetalických rud vytěžit všechny minerály, ačkoli se některé vyskytují v surovině pouze ve stopových množstvích. Při úpravě rud neželezných kovů, zejména rud ušlechtilých kovů, je flotace prakticky jediným přijatelným způsobem selektivního získávání každého minerálu do příslušného koncentráту. Toho se nedosáhne jinými způsoby rozdělování, pokud užité minerály uvedeného typu rud mají skoro stejnou hustotu a magnetické vlastnosti, a to často i s průvodními horninotvornými minerály [34].

Další předností flotace je vysoká výtěžnost kovu do koncentráту, která se jinými rozdělovacími metodami nedosáhne [34].

Flotace řeší také problém úpravy velmi jemných zrn a kalových podílů. Při gravitační úpravě se suroviny často nadměrně rozdrobují a tvoří se kal obsahující užité složky spolu s průvodními horninami. Bez použití flotace takové kaly není možné využít v upravené podobě. Flotační technologie úpravy kalů vznikajících v procesu gravitačního rozdělování umožňuje zlepšit komplexní využití cínových rud, dovoluje získat jemné podíly vysokohodnotného koksovatelného uhlí a užité složky druhých surovin [34].

Flotační proces dosáhl takového stupně rozpracování, že pomocí flotační technologie můžeme získávat všechny nerosty [34].

Kromě toho má flotace široké použití v kombinovaném schématu s pyrometalurgickou nebo hydrometalurgickou hutnickou technologií. Flotace je účinný způsob na získávání mědi obsahujících složky hutnických škvár a vyzdívek. Z kovohutnických škvár se flotací dají získávat i další neželezné kovy (Pb, Ni, Zn). Flotace je účinný postup na oddělování kryolitu od částec uhlíku a hliníku. Na ilustraci univerzálnosti flotačního procesu je ještě třeba uvést možné použití v chemickém průmyslu (např. na oddělování chloridu amonného od uhličitanu

sodného), v biologii (např. na oddělování různých druhů bakterií), v zemědělství (na oddělování jednotlivých semen), v geologii (jako mikroseparační metoda při rozboru hornin), v medicíně a dalších odvětvích průmyslu a vědy. Je to právě univerzálnost použití flotace, které vděčíme za proces systematického zkoumání. A to jak z teoretického hlediska, tak i z hlediska praktického využití, a proto bude význam flotačního rozdělování i nadále narůstat [34].

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 6. ÚPRAVA LATERITU A JEHO ANALÝZA LATERITU

#### 6.1 ANALÝZA LATERITU

Dodané vzorky lateritů byly podrobeny RTG-fluorescenční analýze. Celkem bylo analyzováno 5 vzorků s těmito výsledky:

Tabulka č. 3: Výsledky RTG-fluorescenční analýzy rudy (lateritu)

Prvek	Vstup	A	B	C	D
	ppm [mg/kg]				
Cr	55984 (+-1430)	51706 (+-1367)	56386 (+-1481)	66018 (+-1639)	74005 (+-1764)

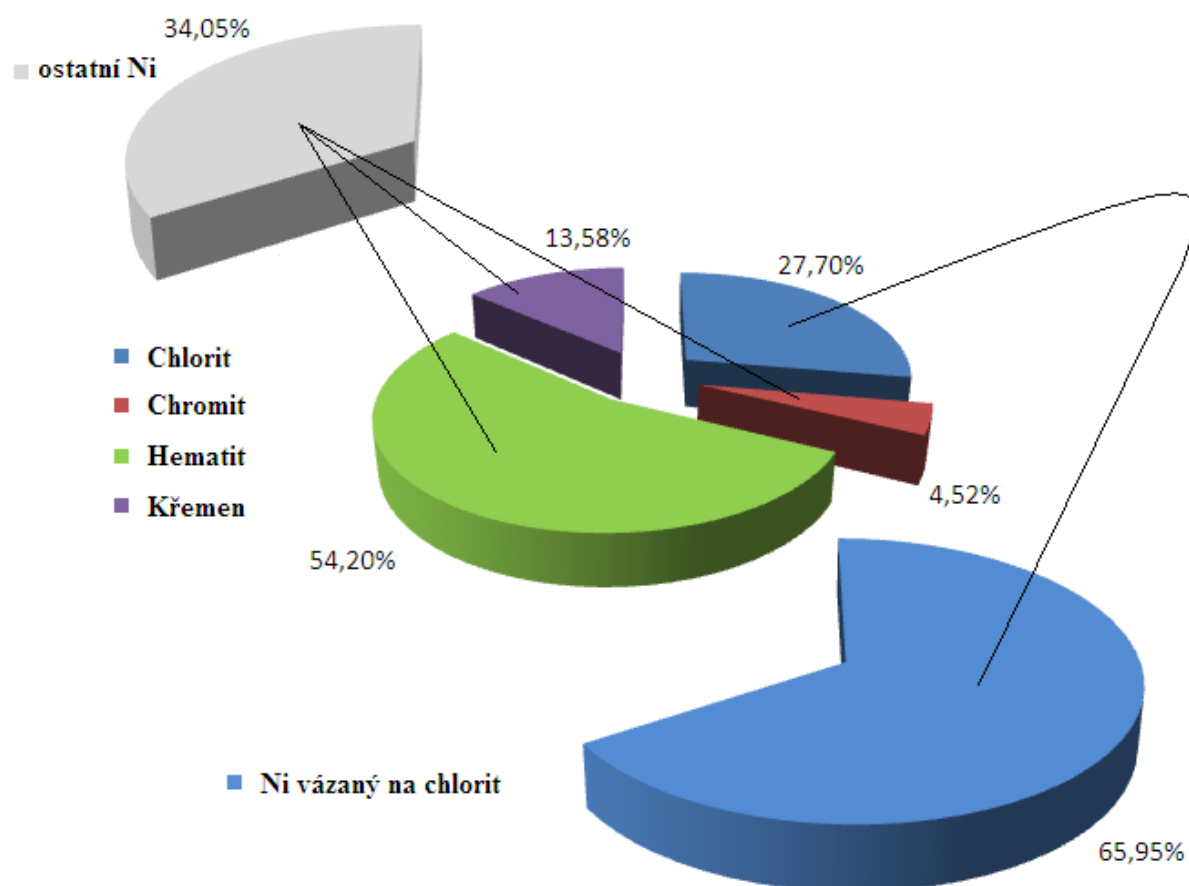
<b>Fe</b>	385012 (+-9552)	419671 (+-10746)	408253 (+-10415)	355384 (+-8617)	318313 (+-7433)
<b>Ni</b>	<b>24215 (+-480)</b>	<b>19015 (+-429)</b>	<b>18562 (+-403)</b>	<b>22899 (+-426)</b>	<b>20494 (+-363)</b>
<b>Zn</b>	107 (+-28)	<84	90 (+-27)	181 (+-26)	311 (+-25)
<b>Pb</b>	178 (+-17)	200 (+-19)	183 (+-17)	119 (+-14)	91 (+-12)
<b>Bi</b>	93 (+-10)	89 (+-10)	84 (+-10)	54 (+-8)	29 (+-6)
<b>Rb</b>	67 (+-6)	71 (+-6)	58 (+-5)	61 (+-5)	57 (+-4)
<b>Sr</b>	17 (+-4)	<12	17 (+-4)	26 (+-4)	22 (+-3)
<b>Ba</b>	<2000	<2000	<2000	3030 (+-927)	<2000

Pozn.: Cr – chrom, Fe – železo, Ni – nikl, Zn – zinek, Pb – olovo, Bi – bismut, Rb – rubidium, Sr – stroncium,  
Ba – baryum.

Analýzy rudy rentgenovou difrakční analýzou pak poskytly tyto údaje [35]:

Chlorit	27,70	+ - 3,60	% hm.
Chromit	4,51	+ - 0,69	% hm.
Hematit	54,20	+ - 2,88	% hm.
Křemen	13,58	+ - 0,84	% hm.

Výše uvedená data byla převedena do zjednodušeného schématu obsahu jednotlivých prvků v rudě zobrazených na obrázku č. 16.



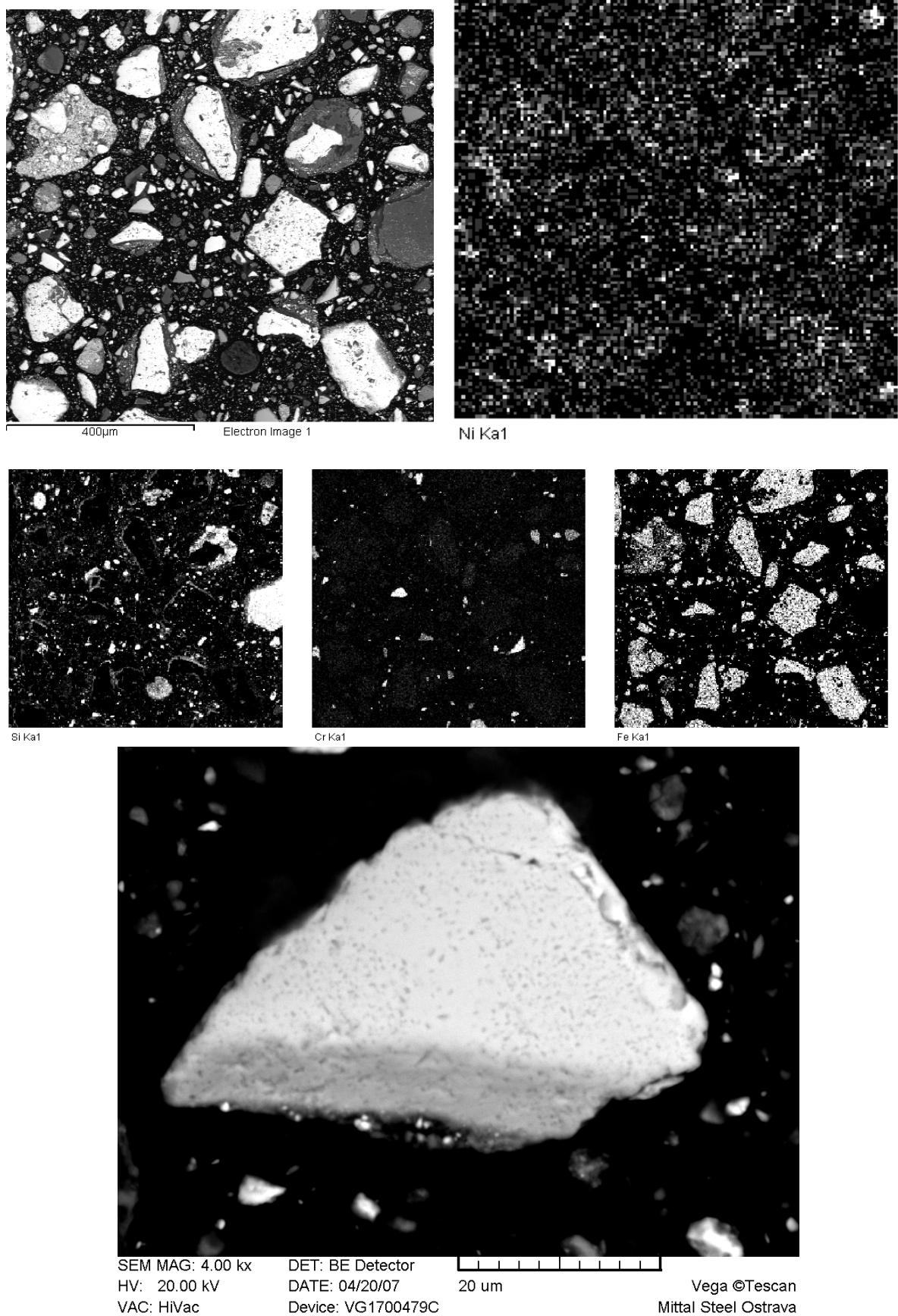
Obrázek č. 16: Schéma redistribuce Ni v rudě

Před vlastní experimentální částí proběhla analýza lateritu také pomocí rastrovacího elektron. mikroskopu TESCAN VEGA TS 5130 LM a energiově-disperzním spektrometru OXFORD INCA Energy 350. Cílem bylo stanovit plošnou distribuci prvků Ni, Cr, Fe, Si a vazbu Ni pomocí bodové analýzy.

U všech vzorků bylo ze tří různě velkých ploch provedeno rtg-mapování. Výsledkem je plošná distribuce požadovaných prvků (Ni, Cr, Fe a Si). Z daných rtg map byla vybrána některá zrna se zvýšenou koncentrací zájmových prvků a byla u nich provedena bodová analýza (viz následující nábrusy č. 1 - 3). Z výsledků analýz je patrné, že nikl je vázán v částicích chloritu. Koncentrace se pohybuje většinou od 4 do 5 % [36].



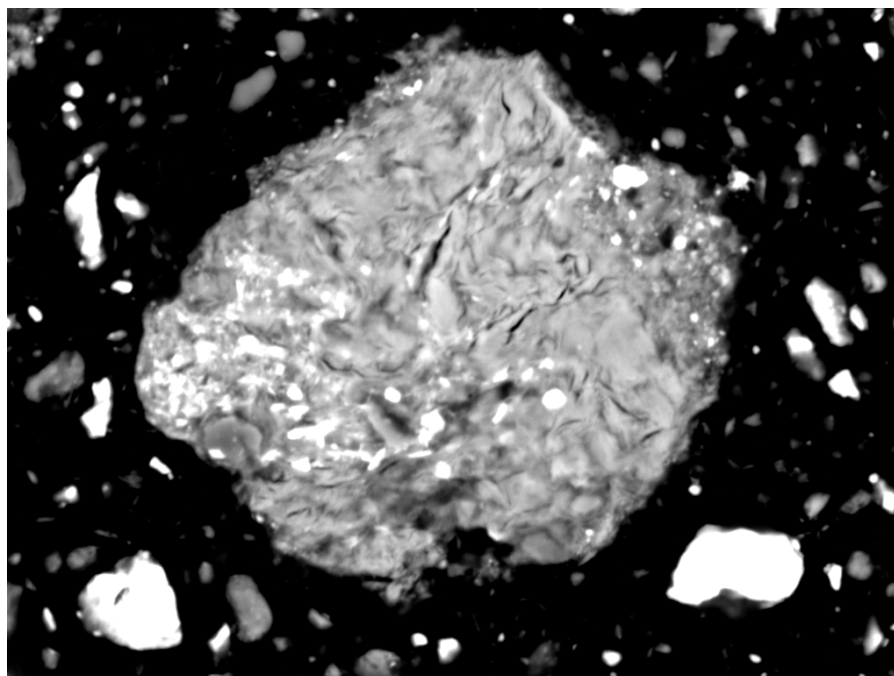
Nábrus č. 1 (Protokol č. LP/07 – EO11/085, 2007)





Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Zn
1	26.92		3.82	3.43					0.26	47.60	17.59	0.09	0.29

(Spectrum 1 – Tab. 1)



SEM MAG: 3.20 kx  
HV: 20.00 kV  
VAC: HiVac

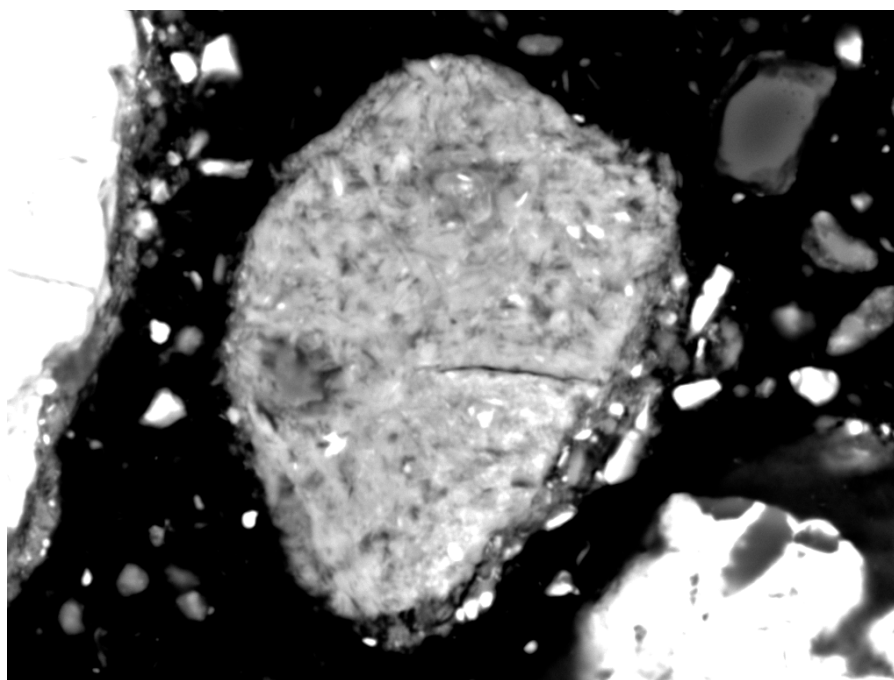
DET: BE Detector  
DATE: 04/20/07  
Device: VG1700479C

20 um

Vega ©Tescan  
Mittal Steel Ostrava

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Zn
5	38.18	0.24	5.83	9.99	14.83	0.26	0.46			0.93	24.49	4.79	

(Spectrum 5 – Tab. 1)



SEM MAG: 4.00 kx  
HV: 20.00 kV  
VAC: HiVac

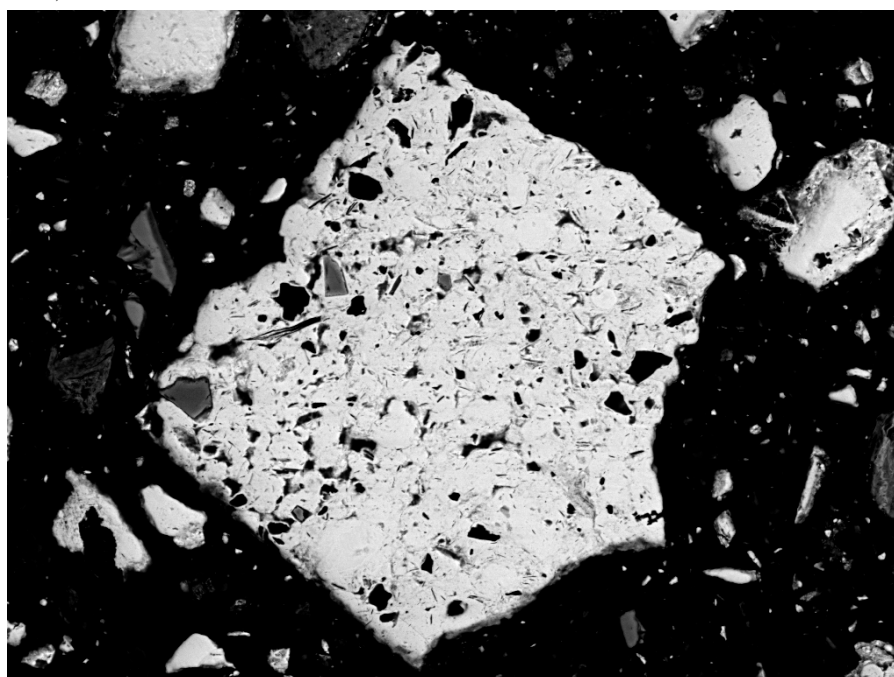
DET: BE Detector  
DATE: 04/20/07  
Device: VG1700479C

20 um

Vega ©Tescan  
Mittal Steel Ostrava

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Zn
8	38.03		5.59	10.34	13.72	0.37	0.20			1.31	25.73	4.71	

(Spectrum 8 – Tab. 1)



SEM MAG: 1.00 kx  
HV: 20.00 kV  
VAC: HiVac

DET: BE Detector  
DATE: 04/20/07  
Device: VG1700479C

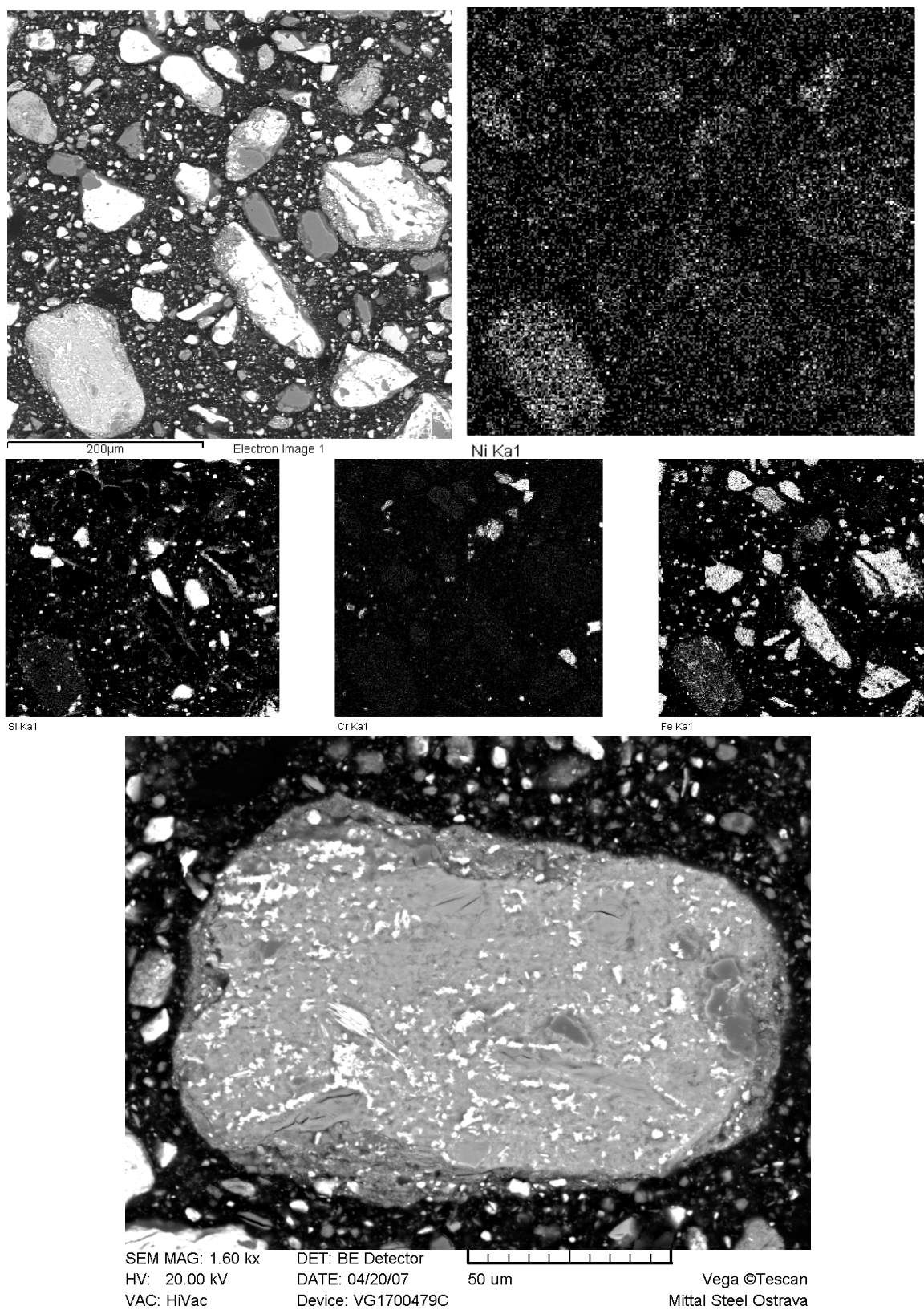
100 um

Vega ©Tescan  
Mittal Steel Ostrava

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Zn
4	25.65	0.21		0.63	0.77		0.10	0.22		1.16	71.25		

(Spectrum 4 – Tab. 1)

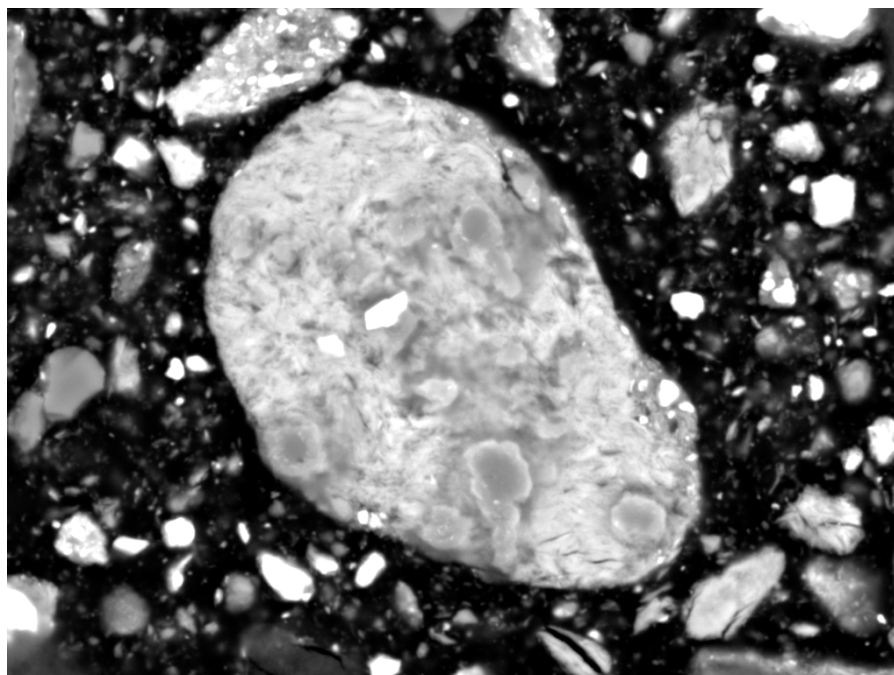
Nábrus č. 2 (Protokol č. LP/07 – EO11/085, 2007)





Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
1	38.17	0.15	5.51	8.77	13.15		0.18		1.09	28.94	<b>4.04</b>

(Spectrum 1 – Tab. 2)



SEM MAG: 2.80 kx  
HV: 20.00 kV  
VAC: HiVac

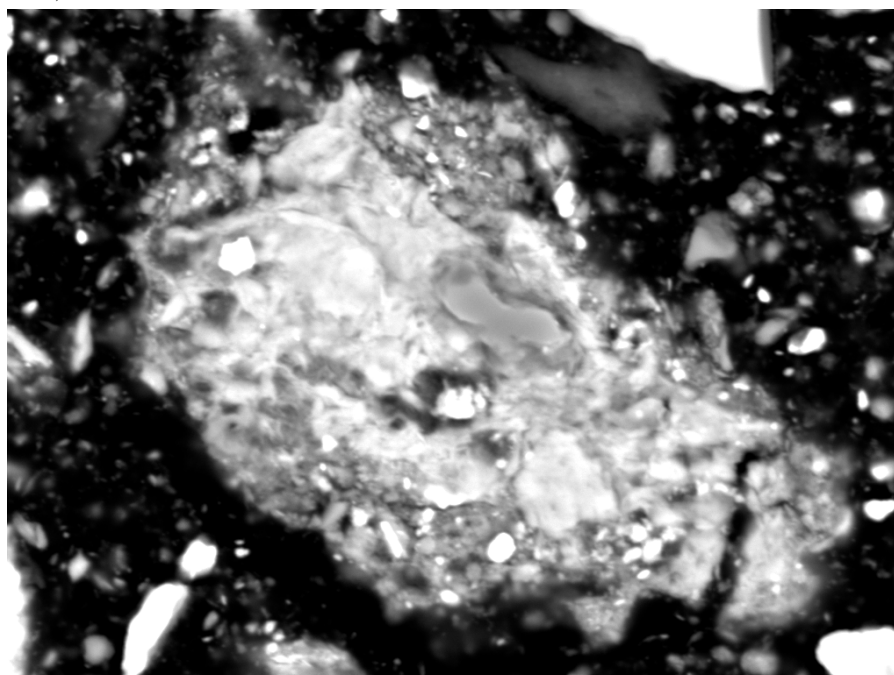
DET: BE Detector  
DATE: 04/20/07  
Device: VG1700479C

20 um

Vega ©Tescan  
Mittal Steel Ostrava

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
2	34.91		6.42	10.58	16.22				1.78	25.39	<b>4.71</b>

(Spectrum 2 – Tab. 2)



SEM MAG: 3.60 kx  
HV: 20.00 kV  
VAC: HiVac

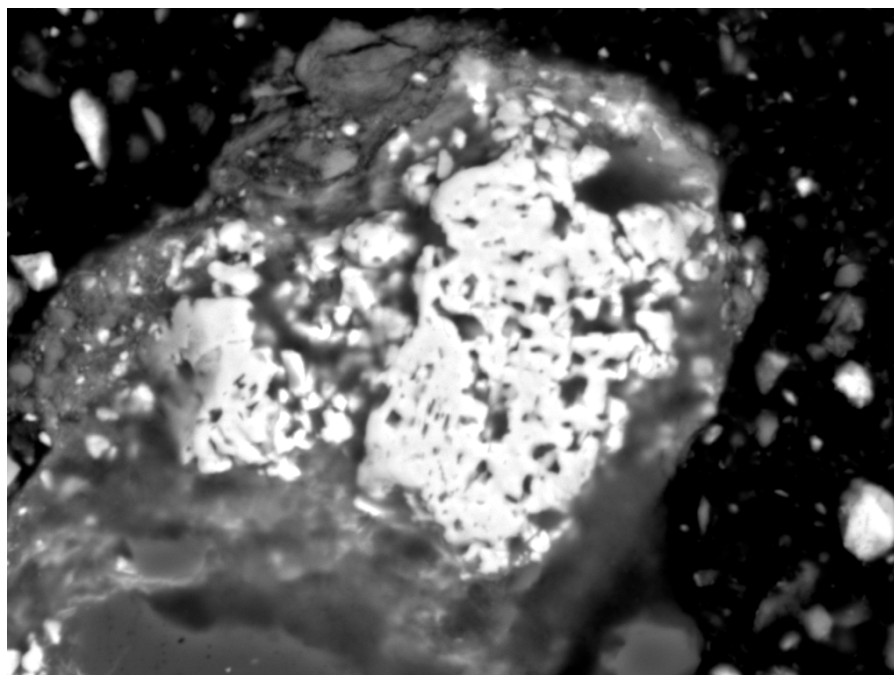
DET: BE Detector  
DATE: 04/20/07  
Device: VG1700479C

20 um

Vega ©Tescan  
Mittal Steel Ostrava

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
3	39.58		6.33	10.27	14.22	0.15	0.22	0.15	2.06	22.01	<b>5.01</b>

(Spectrum 3 – Tab. 2)



SEM MAG: 4.00 kx  
HV: 20.00 kV  
VAC: HiVac

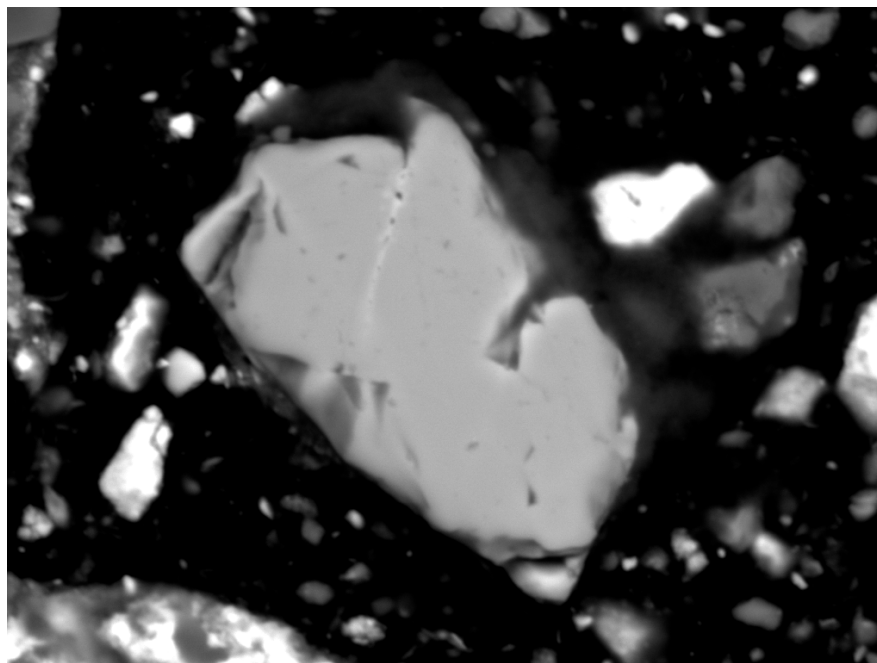
DET: BE Detector  
DATE: 04/20/07  
Device: VG1700479C

20 um

Vega ©Tescan  
Mittal Steel Ostrava

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
4	26.90		1.95	2.49	2.15			0.26	22.91	42.58	<b>0.76</b>

(Spectrum 4 – Tab. 2)



SEM MAG: 4.80 kx  
HV: 20.00 kV  
VAC: HiVac

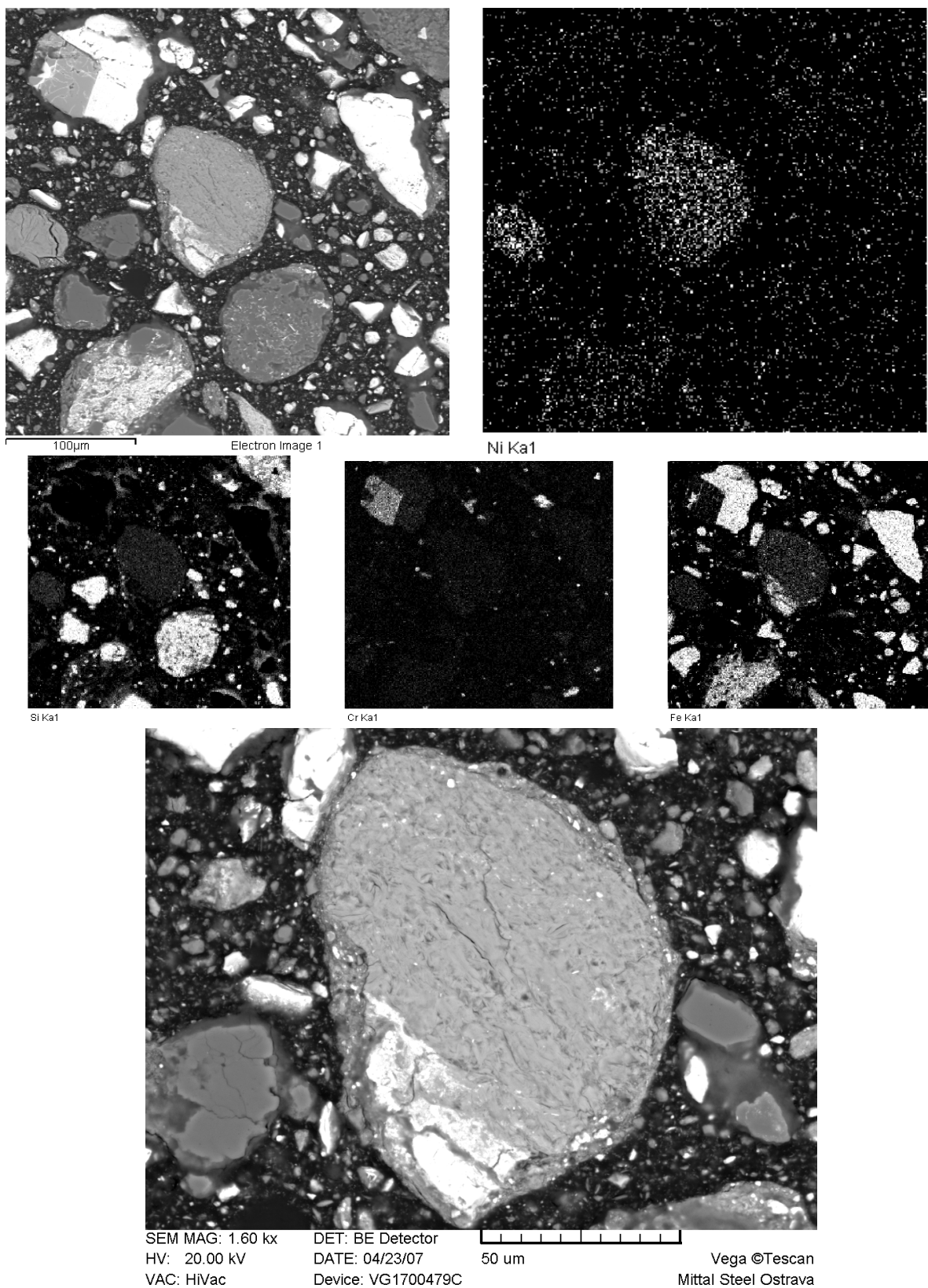
DET: BE Detector  
DATE: 04/20/07  
Device: VG1700479C

20 μm

Vega ©Tescan  
Mittal Steel Ostrava

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
5	30.39		7.89	15.84				0.16	30.60	14.64	0.48

(Spectrum 5 – Tab. 2)



Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
1	39.72		6.29	10.22	13.83		0.25		1.49	23.74	4.46



(Spectrum 1 – Tab. 3)

Tabulka č. 4: Souhrn hodnot zjištěných z nábrusu č. 1 [36].

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Ni	Zn
1	26.92		3.82	3.43					0.26	47.60	17.59	<b>0.09</b>	0.29
2	26.20		3.51	3.32					0.21	47.50	18.74		0.52
3	30.59		8.54	12.97	0.04	0.12		0.24	0.20	32.22	14.94	<b>0.13</b>	
4	25.65	0.21		0.63	0.77		0.10	0.22		1.16	71.25		
5	38.18	0.24	5.83	9.99	14.83	0.26	0.46			0.93	24.49	<b>4.79</b>	
6	40.85		3.48	5.64	25.05	0.36	0.39			0.44	20.88	<b>2.90</b>	
7	39.17		6.00	9.13	16.86	0.33	0.59			1.19	21.86	<b>4.86</b>	
8	38.03		5.59	10.34	13.72	0.37	0.20			1.31	25.73	<b>4.71</b>	
9	47.91		0.19		46.99					0.15	4.76		

Tabulka č. 5: Hodnoty zjištěné z nábrusu č. 2 [36].

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
1	38.17	0.15	5.51	8.77	13.15		0.18		1.09	28.94	<b>4.04</b>
2	34.91		6.42	10.58	16.22				1.78	25.39	<b>4.71</b>
3	39.58		6.33	10.27	14.22	0.15	0.22	0.15	2.06	22.01	<b>5.01</b>
4	26.90		1.95	2.49	2.15			0.26	22.91	42.58	<b>0.76</b>
5	30.39		7.89	15.84				0.16	30.60	14.64	<b>0.48</b>
6	26.32		0.10	1.04	1.54		0.10	0.17	1.28	69.02	<b>0.43</b>

Tabulka č. 6: Hodnoty zjištěné z nábrusu č. 3 [36].

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
1	39.72		6.29	10.22	13.83		0.25		1.49	23.74	<b>4.46</b>
2	40.53		6.99	9.04	15.67	0.19	0.39		0.75	20.85	<b>5.60</b>
3	22.00		2.12	2.27	1.03			0.14	43.89	28.15	<b>0.40</b>
4	33.91	0.26	8.66	22.04	0.63				19.04	15.04	<b>0.41</b>
5	26.14			0.54	0.74				0.95	71.64	

## 6.2 ÚPRAVA LATERITU



Obrázek č. 17: Výchozí surovina (laterit)

Výchozí surovinou zobrazenou na obrázku č. 17 byly rozměrnější kusy lateritu, které byly drceny na velikost vhodnou k mletí. Mletí vzorku lateritu v mlýně zobrazeném na obrázku č. 18 bylo poměrně náročné. Problém spočíval v plastických vlastnostech výchozího materiálu, které způsobovaly nalepování vzorku na stěny mlýnu a na mlecí tělesa. Následkem toho klesala i samotná mlecí schopnost zařízení. Tento stav je možné eliminovat při mletí za mokra. Tento postup však nebyl nutný, neboť požadované frakce o zrnitosti pod 0,5 mm bylo dosaženo.



Obrázek č. 18: Používaný mlýn

Poté se vzorek sítoval tak, aby výslednou frakci tvořil materiál o zrnitosti pod 0,5 mm. Sítová analýza probíhala na vibračním třídíči „Retsch“ (obrázek č. 19). Nadsítné se vracelo k mletí, podsítné bylo uloženo do připravených nádob, označeno a uskladněno pro další fázi pokusů. Celkem bylo namleto a nasítováno 5 kg frakce pod 0,5 mm vhodné pro loužení zobrazené na obrázku č. 20.



Obrázek č. 19: Vibrační třídič „Retsch“



Obrázek č. 20: Namletá ruda o velikosti pod 0,5 mm

## **7. MAGNETICKÁ SEPARACE LATERITU**

Pro magnetickou separaci rudy za sucha se používaly původní vzorky rudy o zrnitosti pod 0,2 mm. Na analytických vahách bylo naváženo 6 vzorků lateritu o váze 100 g s přesností na 0,0001 g.

Samotná magnetická separace rudy probíhala na níže zobrazeném laboratorním mechanickém separátoru Mechanobr (obrázek č. 21) pod záštitou Ing. Štefana Jakabského, Ph.D. a doc. Ing. Mariky Kušnierové, Ph.D., v Ústavu Geotechniky Slovenskej Akadémie Vied v Košicích.



Obrázek č. 21: Mechanický separátor „Mechanobr“

Mechanický separátor Mechanobr byl nastaven na počáteční intenzitu 10 A. Tato intenzita se postupně snižovala až do velikosti 2,5 A. Separace se prováděla vždy 2x pro každou intenzitu s rozdílnými vzorky. Výsledné hodnoty jsou průměrem těchto hodnot.



Obrázek č. 22: Magnetický a nemagnetický podíl zkoumaného vzorku

Při separaci se každý vzorek rozdělil na magnetický a nemagnetický podíl, viz obrázek č. 22. Jednotlivé podíly se zvážily, hodnoty se zaznamenaly do níže uvedené tabulky (tabulka č. 7), uložily do označených sáčků a předali k RTG – fluorescenční analýze, která byla



provedena Dr. Matýskem z Institutu Environmentálního inženýrství Vysoké školy Báňské – Technické univerzity v Ostravě.

Tabulka č. 7: Získané hodnoty při magnetické separaci lateritu

Označení vzorku	Intenzita magnetické separace		Hmotnost vzorku [g]		Průměr hmotnosti vzorku [g]
	I [A]	B [T]	I. navážka	II. navážka	
K-1MP	10 A	2,25 T	16,9	27,0	21,95
K-1NP	10 A	2,25 T	85,2	75	80,1
K-2MP	5 A	1,1 T	24,9	24,1	24,5
K-2NP	5 A	1,1 T	76,6	78,1	77,35
K-3MP	2,5 A	0,55 T	22,8	12,1	17,45
K-3NP	2,5 A	0,55 T	79,0	88,4	83,7

Pozn.: B – Magnetická indukce [T].

Analýzy rudy rentgenovou difrakční analýzou pak poskytly údaje shrnuté do tabulky č. 8.

Tabulka č. 8. Hodnoty získané rentgenovou difrakční analýzou [37].

	Označení vzorku					
	K - 1 MP	K - 1 NP	K - 2 MP	K - 2 NP	K - 3 MP	K - 3 NP
Prvek	ppm [mg/kg]					
Chlorit	25,40 ±4,80	27,1±6,00	29,2±7,20	34,00±6,90	23,30±5,40	35,90 ±5,70
Chromit	9,09 ±1,56	1,68±1,02	9,66±1,74	2,02±0,66	8,66±1,62	2,67 ±0,66
Hematit	49,9±3,60	52,2±4,50	46,5±4,80	46,1±5,10	52,2±3,90	45,1±4,20
Křemen	14,49±1,05	19,02±1,56	14,7±1,56	17,82±2,01	15,85±1,29	16,26±1,50
Ankerit	1,10±0,42					

## 7.1 OBJEMOVÁ MAGNETICKÁ SUSCEPTIBILITA

Objemová magnetická susceptibilita byla měřena na přístroji Kappabridge KLY-2, Geofyzika Brno v Ústavu Geotechniky Slovenskej Akadémie Vied v Košicích za těchto podmínek:

- Intenzita magnetického pole  $300 \text{ A.m}^{-1}$ ,
- Homogenita pole 0,2 %,
- Pracovní frekvence 920 Hz.

Rozsah měření přístroje je  $1\,999.10^{-6} \div 650\,000.10^6 \text{ j.SI}$ .

Získané výsledky jsou zaznamenány v tabulce č. 9.

Tabulka č. 9: Hodnoty získané měřením objemové magnetické susceptibility

Označení vzorku	Objemová magnetická susceptibilita $\chi [ \cdot 10^{-6} \text{ j. SI} ]$
<b>K – původní vzorek</b>	36 153
<b>K – 0,1 mm ruční magnet NP</b>	5 265
<b>K – 0,1 mm ruční magnet MP</b>	36 619
<b>K – 2 NP 5A</b>	21 009
<b>K – 2 MP 5A</b>	85 905
<b>2K – 2 NP 5A jiná klapka</b>	26 790
<b>2K – 2MP 5A jiná klapka</b>	78 684

## 8. LOUŽENÍ RUDY

Pro samotné loužení se používaly vzorky rudy o váze 10 g (frakce pod 0,5 mm), které se přidaly k 100 ml loužící látky. Vzorky rudy byly louženy v deseti různých roztocích o koncentracích 5%, 10 % a 15 % (u lučavky královské byla koncentrace pouze 15 %, destilovaná voda a horká voda nemají žádnou koncentraci).

Jednotlivé roztoky:

- kyselina chlorovodíková  $\text{HCl}$ ,
- kyselina dusičná  $\text{HNO}_3$ ,
- kyselina sírová  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,
- hydroxid amonný,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,
- hydroxid sodný  $\text{NaOH}$ ,
- kyselina octová  $\text{CH}_3\text{COOOH}$ ,
- kyselina šťavelová  $(\text{COOH})_2$ ,
- destilovaná voda  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- teplá vodovodní voda  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- lučavka královská směs kyselin – 1 díl  $\text{HNO}_3$  na 3 díly  $\text{HCl}$ .

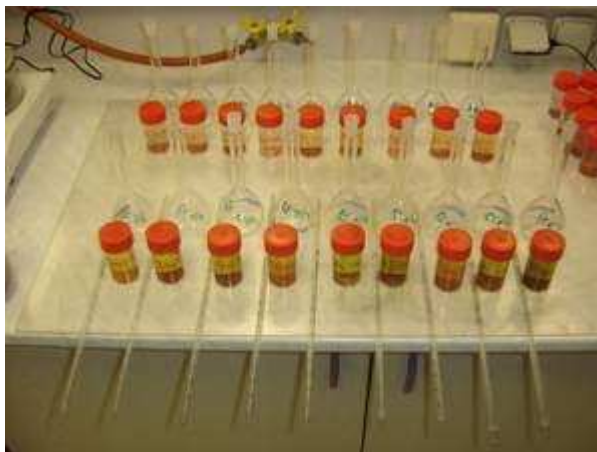
Loužení probíhalo v plastových uzavřených nádobách na třepačce „EPLAN Laboratory Shaker Type 358S“ na obrázku č. 23, která byla nastavena na parametry: „Amplitude – 9, Speed c.p.m. – 170“. K těmto parametrům se přistoupilo na základě experimentu, který předcházel celému procesu loužení (např. se eliminoval vznik sedimentu louženého materiálu, který se po usazení nepromýval atd.).



Obrázek č. 23: Třepačka se vzorky

Doba loužení všech vzorků byla 1, 3, 5, 10 a 24 hodin. Časové úseky byly dodržovány přesně, aby i v tomto směru byly srovnatelné podmínky.

Po uplynutí doby loužení se nádoby z třepačky vyjmuly a jejich obsah byl zfiltrován přes filtrační papír do vzorkovnic. Po naplnění byla vzorkovnice uzavřena, označena a předána k analýze atomovou absorpční spektrometrií, která určila obsah Ni ve vzorcích výluhů (obrázek č. 24).



Obrázek č. 24: Část výluhů připravená k ředění a analýze

Zbytek pevné fáze, který zůstal na filtru, se promýval cca 50 – 100 ml destilované vody (obrázek č. 25). Promývací voda nebyla zachycena.



Obrázek č. 25: Zbytek pevné fáze na filtrech

Po promývání se filtry uložily na označené laboratorní sklo a sušily se v sušárně při 105 °C. Pevná fáze na filtrech před sušením je zobrazena na obrázku č. 26.





Obrázek č. 26: Pevná fáze na filtrech před sušením

Po vysušení se z filtrů odstranila pevná fáze (tuto fázi zobrazují obrázky č. 26 a 27). Ta byla uložena do označených papírových sáčků, které byly předány na RTG – fluorescenční analýzu (obrázky č. 28, 29).



Obrázek č. 27: Pevná fáze na filtrech po vysušení

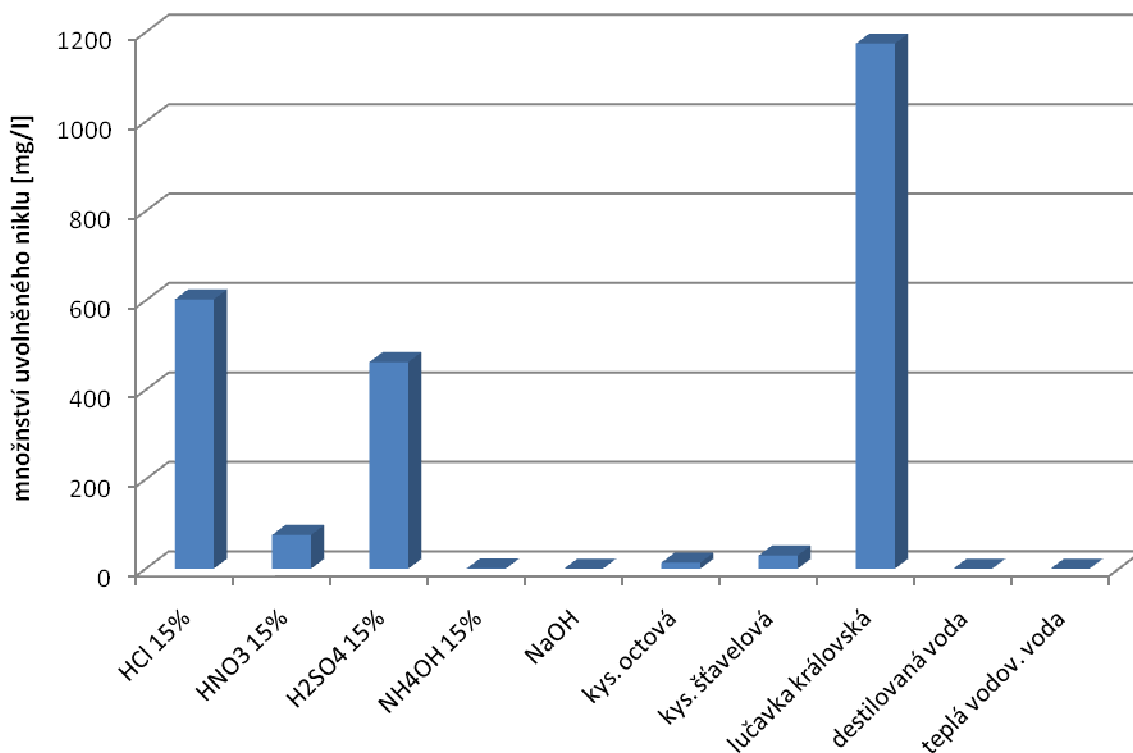


Obrázek č. 28: Oddělování pevné fáze od filtru

Obrázek č. 29: Vzorky pevné fáze před předáním na analýzy

## 8.1 VYHODNOCENÍ PROCESU LOUŽENÍ

Pro výpočet účinnosti loužení byla jako výchozí hodnota obsahu Ni v rudě použita hodnota 1,63 %. Této hodnoty bylo dosaženo na základě výpočtů zobrazených na straně 71.



Graf č. 1: Graf výsledků loužení (koncentrace 15%, doba loužení 24 hod.)

Jak vyplývá z grafu č. 1, na uvolnění Ni do roztoku měly příznivý vliv z použitých látek pouze minerální kyseliny.

Jasně dominovala lučavka královská. Při 15% koncentraci a době loužení 24 hodin uvolnila do roztoku cca 72,08 % Ni z rudy. U kyseliny chlorovodíkové a sírové došlo k uvolnění Ni do roztoku v řádu cca 36,96 % a 28,37 % (v obou případech koncentrace kyseliny 15%, doba loužení 24 hodin).

Byl také potvrzen předpoklad, že pro loužení tohoto typu rudy jsou zcela nevhodné zásady (hydroxidy). Tento předpoklad byl ověřen použitím roztoků NH<sub>4</sub>OH a NaOH. Hodnoty uvolněného Ni v těchto případech měly opačnou posloupnost – čím nižší koncentrace, tím vyšší množství Ni přešlo do roztoku.

Jako nevhodná se ukázala také organická kyselina (kyselina octová). Při 15 % koncentraci a době loužení 24 hodin uvolnila cca 0,84 % Ni. Podobnou účinnost měla i kyselina šťavelová. Při 15% koncentraci a době loužení 24 hodin uvolnila cca 1,82 % NI. Použití vody (destilované či teplé) se ukázalo také jako nevhodné. Výsledky uvolnění Ni se pohybovaly v řádech setin procenta.

Podrobné hodnoty viz níže v tabulkách č. 10 – 19.

Tabulky č. 10 – 19: Získané hodnoty při loužení lateritu v různých loužících činidlech

Legenda k níže uvedeným tabulkám:

Označení vzorku			vyloužení [%]
HCl	5%	1	0,97

HCl - označení látky použité do loužícího roztoku  
 5% - koncentrace  
 1 - doba loužení v hodinách  
 0,97 - procentuální vyjádření množství Ni které přešlo do roztoku

Označení vzorku			vyloužení [%]
HCl 5% 1			1,48
HCl 5% 3			1,86
HCl 5% 5			2,24
HCl 5% 10			3,10
HCl 5% 24			7,42
HCl 10% 1			1,71
HCl 10% 3			2,44
HCl 10% 5			3,51
HCl 10% 10			6,11
HCl 10% 24			19,54
HCl 15% 1			1,94
HCl 15% 3			3,38
HCl 15% 5			6,34
HCl 15% 10			14,20
HCl 15% 24			36,96

Označení vzorku			vyloužení [%]
HNO <sub>3</sub> 5% 1			1,00
HNO <sub>3</sub> 5% 3			1,24
HNO <sub>3</sub> 5% 5			1,28
HNO <sub>3</sub> 5% 10			1,73
HNO <sub>3</sub> 5% 24			2,82
HNO <sub>3</sub> 10% 1			1,12
HNO <sub>3</sub> 10% 3			1,42
HNO <sub>3</sub> 10% 5			1,62
HNO <sub>3</sub> 10% 10			2,06
HNO <sub>3</sub> 10% 24			3,76
HNO <sub>3</sub> 15% 1			1,23
HNO <sub>3</sub> 15% 3			1,63
HNO <sub>3</sub> 15% 5			1,79
HNO <sub>3</sub> 15% 10			2,37
HNO <sub>3</sub> 15% 24			4,64

Označení vzorku			vyloužení [%]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% 1			1,34
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% 3			1,89
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% 5			2,33
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% 10			3,14
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5% 24			8,87
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% 1			1,46
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% 3			2,09
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% 5			2,81
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% 10			4,17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10% 24			17,54
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% 1			1,47
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% 3			2,16
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% 5			2,78
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% 10			3,14
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15% 24			28,37

Označení vzorku			vyloužení [%]
NH <sub>4</sub> OH 5% 1			0,02
NH <sub>4</sub> OH 5% 3			0,06
NH <sub>4</sub> OH 5% 5			0,06
NH <sub>4</sub> OH 5% 10			0,14
NH <sub>4</sub> OH 5% 24			0,15
NH <sub>4</sub> OH 10% 1			0,02
NH <sub>4</sub> OH 10% 3			0,02
NH <sub>4</sub> OH 10% 5			0,02
NH <sub>4</sub> OH 10% 10			0,07
NH <sub>4</sub> OH 10% 24			0,07
NH <sub>4</sub> OH 15% 1			0,02
NH <sub>4</sub> OH 15% 3			0,01
NH <sub>4</sub> OH 15% 5			0,01
NH <sub>4</sub> OH 15% 10			0,01
NH <sub>4</sub> OH 15% 24			0,05

Označení vzorku			vyloužení [%]
NaOH 5% 1			0,03
NaOH 5% 3			0,02
NaOH 5% 5			0,05
NaOH 5% 10			0,05
NaOH 5% 24			0,05
NaOH 10% 1			0,01
NaOH 10% 3			0,01
NaOH 10% 5			0,01
NaOH 10% 10			0,01
NaOH 10% 24			0,00
NaOH 15% 1			0,01
NaOH 15% 3			0,02
NaOH 15% 5			0,02
NaOH 15% 10			0,01
NaOH 15% 24			0,01

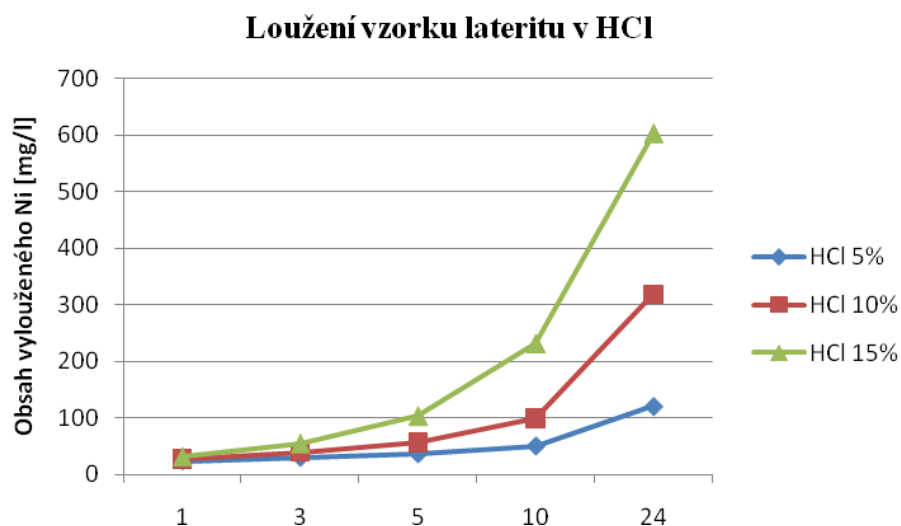
Označení vzorku			vyloužení [%]
KO 5% 1			0,15
KO 5% 3			0,20
KO 5% 5			0,24
KO 5% 10			0,28
KO 5% 24			0,39
KO 10% 1			0,37
KO 10% 3			0,47
KO 10% 5			0,60
KO 10% 10			0,69
KO 10% 24			0,83
KO 15% 1			0,37
KO 15% 3			0,43
KO 15% 5			0,50
KO 15% 10			0,73
KO 15% 24			0,84

Pozn.: KO – kyselina octová

Označení vzorku	vyloužení [%]	Označení vzorku	vyloužení [%]	Označení vzorku	vyloužení [%]
KŠ 5% 1	0,90	VVS 1	0,01	LK 1	3,77
KŠ 5% 3	1,14	VVS 3	0,03	LK 3	6,59
KŠ 5% 5	1,63	VVS 5	0,03	LK 5	12,36
KŠ 5% 10	1,58	VVS 10	0,03	LK 10	27,70
KŠ 5% 24	1,65	VVS 24	0,01	LK 24	72,08
KŠ 10% 1	0,99				
KŠ 10% 3	1,26				
KŠ 10% 5	1,80				
KŠ 10% 10	1,74				
KŠ 10% 24	1,82				
KŠ 15% 1	1,05	VVT 1	0,01		
KŠ 15% 3	1,28	VVT 3	0,02		
KŠ 15% 5	1,80	VVT 5	0,01		
KŠ 15% 10	1,75	VVT 10	0,01		
KŠ 15% 24	1,82	VVT 24	0,01		

Pozn.: KŠ – kyselina šťavelová, VVS – destilovaná voda, VVT – voda z vodovodu teplá, LK – lučavka královská

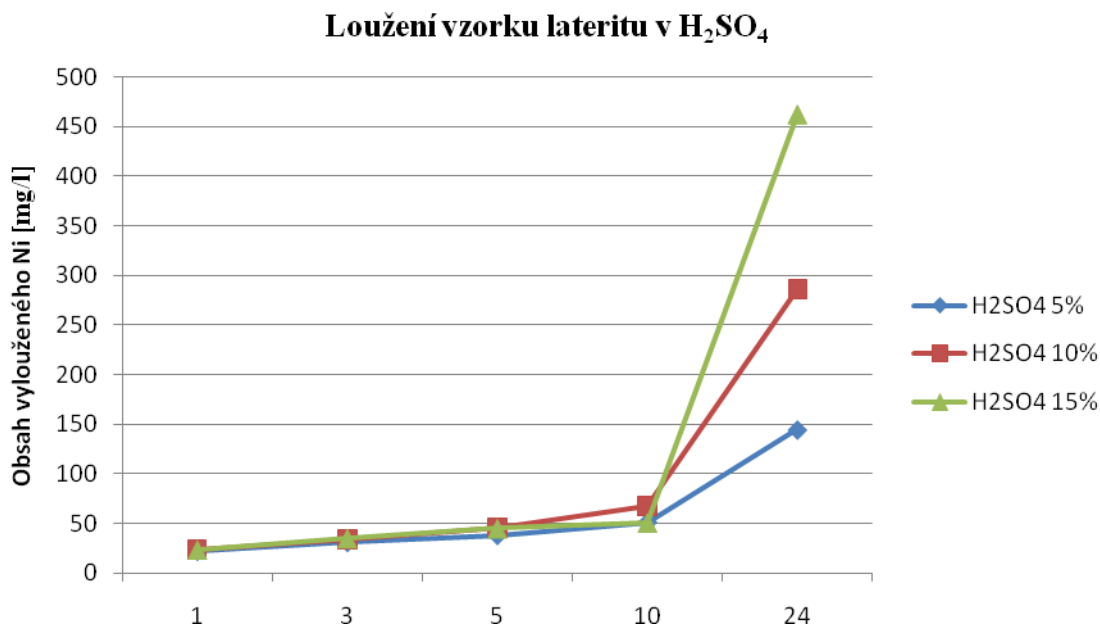
Pokud se zaměříme pouze na 3 nejúčinnější látky (jde o kyselinu chlorovodíkovou, kyselinu sírovou a lučavku královskou), můžeme konstatovat, že se průběh loužení u lučavky královské a kyseliny chlorovodíkové nijak výrazně neliší.



Graf č. 2: Loužení vzorku lateritu v kyselině chlorovodíkové

U kyseliny sírové závisí průběh loužení na délce loužicího procesu, viz graf č. 3. První část (do cca 10 hodin) se výrazně neliší. Výsledky všech tří koncentrací kyseliny sírové jsou si podobné. Diferenciace hodnot nastala až při době loužení 24 hodin. Průběh loužení se

podobá grafu loužení vzorku v kyselině chlorovodíkové. Hodnota uvolněného Ni dosáhla při loužení v 10 % kyselině sírové dvojnásobku. Při loužení v 15 % kyselině sírové trojnásobku hodnoty pro 5 % kyselinu sírovou.



Graf č. 3: Loužení vzorku lateritu v kyselině sírové

Vzhledem k výše uvedeným hodnotám bylo rozhodnuto analyzovat vzorky, které byly odebrány jako zbytek po loužení. Tento rozbor bylo opodstatněné dělat pouze v případě lučavky královské, kyseliny chlorovodíkové a kyseliny sírové.

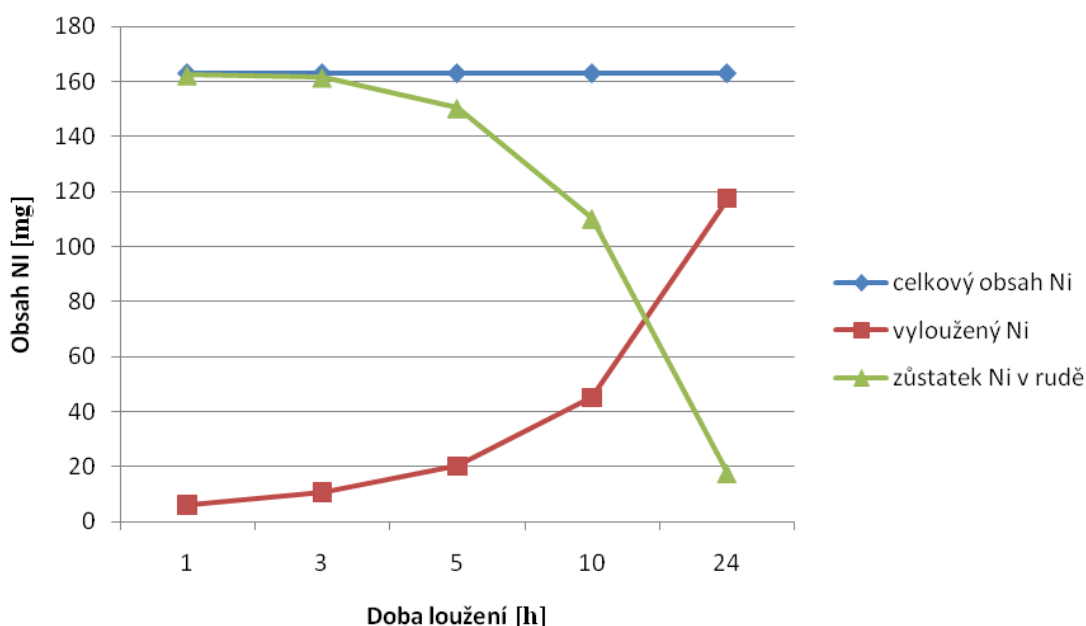
Obsah Ni v rudě byl stanoven na základě výsledků z RTG – fluorescenční analýzy. Byl stanoven průměr z jednotlivých hodnot a ten se dále používal u výpočtů vyhodnocení loužení.

Tabulka č. 20: Obsahy Ni ve výchozí rudě

<b>Jednotlivé hodnoty</b>	16170 mg/kg	16023 mg/kg	16704 mg/kg	16249 mg/kg
<b>Průměr</b>	16286,5 mg/kg			1,63 %

Loužené vzorky (10 g) obsahovaly 163 mg Ni. Z tohoto množství se při loužení 15% lučavkou královskou za dobu 24 hodin uvolnilo do roztoku 117,49 mg Ni (viz hodnoty z AAS). Dále se stanovilo množství Ni ve zbytku po loužení, který se zachytil na filtru,

jednalo se o 17,56 mg Ni. Graf č. 4 znázorňuje hodnoty Ni v roztoku a ve zbytku po loužení v lučavce královské.



Graf č. 4: Koncentrace Ni při loužení v lučavce královské

Další kyselinou, která dokázala uvolnit Ni do roztoku, byla kyselina sírová (viz graf č. 3). U tohoto loužícího činidla je zajímavé srovnání hodnot u 5% a 15% roztoku kyseliny. Zatímco u 5 % roztoku se veškerý uvolněný nikl převedl do roztoku, u 15 % roztoku se část niklu zachytila ve filtru a tvoří rozdíl mezi celkovým obsahem Ni a Ni v roztoku včetně zbytkového Ni v rudě. Tento jev se projevuje při loužení, které probíhalo delší dobu (10 a 24 hodin). Lze se tedy domnívat, že kyselina sírová v kratších časech příznivě působí na udržení Ni v roztoku. Hodnoty uvolněného Ni do roztoku se u 5% a 15 % roztoku kyseliny sírové výrazně neliší.

Lepších výsledků bylo dosaženo při použití kyseliny chlorovodíkové, viz graf č. 2. Nelze ovšem provést vyhodnocení s hodnotami zbytku Ni v rudě, protože tato data vykazují velkou míru chyby.

## 9. FLOTACE

Jako další možný způsob získání niklového koncentrátu byl testován postup využívající flotaci.

Flotační testy se prováděly na laboratorním flotátoru VRF-2 v laboratořích Institutu environmentálního inženýrství, Vysoké školy Báňské – Technické univerzity v Ostravě, s objemem 1 litr za těchto podmínek:

- Hustota rmutu:  $200 \text{ g.dm}^{-3}$ ,
- Flotační čas: 10-15 min podle tvorby mineralizované pěny,
- Agitace rmutu sběrači a pěniči: 3 minuty,
- Provozdušnění: od 200 do  $300 \text{ l.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ .

### 9.1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH FLOTAČNÍCH REAGENCIÍ

Použité flotační reagenty byly:

- Resanol A,
- Resanol 400,
- Flotigam SA,
- Flotigam SM.

#### Resanoly

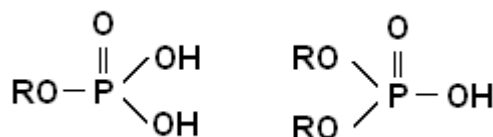
Jde o kombinaci sběračů a pěničů, které se používají k flotaci průmyslových minerálů a solí. Jsou to hlavně sběrače na bázi kombinace mastných kyselin, sulfonátů a neionogenních tenzidů. Jsou to viskózní, tmavé kapaliny s hustotou od 0,9 do  $1 \text{ g.cm}^{-3}$ . Dobře se skladují do teploty  $10^\circ\text{C}$ . Jsou míchatelné s vodou, se kterou vytvářejí stabilní emulze alkoholů, terpenalkoholů, glykolů, uhlovodíků a mastných kyselin. Nejsou toxické, ale nedoporučuje se delší kontakt s pokožkou [34].

Při flotaci vzorků lateritu z oblasti Trsteník v Kosově se používal Resanol 400 a Resanol A.



### Flotinor SM-15

Je to sběrač vhodný k flotaci nesulfidických minerálů, hlavně těžkých minerálů ze sklářských písků. Jedná se o směs kyselých mono a di-esterů kyseliny fosforečné, jejichž chemický vzorec je na obrázku č. 30.



Obrázek č. 30: Vzorec Flotinoru SM-15 [34].

Jde o viskózní kapalinu žluté barvy, kyselé reakce, které vytváří stabilní, vodní emulze. Při vyšších koncentracích je nestabilní. Tento sběrač je dobré použít s dalším anionkativním sběračem, protože se tak zlepšují jeho flotační vlastnosti [34].

### Flotigam PA

Jedná se o sběrač na bázi primárních mastných aminů, který je vhodný k flotaci křemene, silikátů a alumosilikátů. Je to sběrač, který se vyrábí ve formě žluto-hnědé pasty a je rozpustný v lihu a organických rozpouštědlech. Ve vodě je nerozpustný [34].



Obrázek č. 31: Připravené flotační reagence

Po ukončení flotací byl vyflotovaný materiál filtrován a následně sušen. Proběhla série vážení jednotlivých produktů a odpadů.



Obrázek č. 32: Průběh flotace

## 9.2 VYHODNOCENÍ PROCESU FLOTACE

Tabulky č. 21 - 24: Vyhodnocení procesu flotace

Resanol A		Obsah [%]			Výtěžnost $\epsilon$ [%]		
	Výnos [%]	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe
Koncentrát	19,45	0,97	4,66	32,95	22,65	26,05	16,92
Odpad	80,55	0,80	3,19	39,05	77,35	73,95	83,08
Produkt	100,00	0,83	3,47	37,86	100,00	100,00	100,00

Resanol 400		Obsah [%]			Výtěžnost $\epsilon$ [%]		
	Výnos [%]	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe
Koncentrát	17,24	1,27	1,93	35,49	37,73	18,56	11,98
Odpad	82,76	0,44	1,77	54,33	62,27	81,44	88,02
Produkt	100,00	0,58	1,79	51,08	100,00	100,00	100,00

Flotigam SA		Obsah [%]			Výtěžnost $\epsilon$ [%]		
	Výnos [%]	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe
Koncentrát	12,35	1,24	1,98	36,18	28,57	14,18	8,53
Odpad	87,65	0,44	1,69	54,68	71,43	85,82	91,47
Produkt	100,00	0,53	1,72	52,39	100,00	100,00	100,00

Flotinator SM		Obsah [%]			Výtěžnost $\epsilon$ [%]		
	Výnos [%]	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr	Fe
Koncentrát	13,34	1,12	2,25	38,47	26,55	16,85	9,96
Odpad	86,66	0,48	1,71	53,54	73,45	83,15	90,04
Produkt	100,00	0,56	1,78	51,53	100,00	100,00	100,00

Z výsledků je patrné, že největší obsah Ni byl v produktu flotace při použití Resanolu 400 a Flotigamu SA. Rozdíl mezi hodnotami dosaženými jednotlivými pěniči byl minimální. U Resanolu A byl rozdíl v koncentracích Ni v odpadu a produktu zanedbatelný – neproběhla selekce.

Na základě zjištěných hodnot byla vypočítána výtěžnost Ni pro jednotlivé pěniče. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo při použití Resanolu 400. Z celkového množství Ni obsaženého v rudě přešlo do produktu 37,73 %. Při použití Flotigamu SA bylo dosaženo hodnoty 28,57 %. Je ovšem nutné zdůraznit, že co do obsahu Ni v produktu se produkty těchto dvou činidel výrazně nelišily. Resanol 400 dosáhl lepších výsledků jen díky tomu, že

při jeho použití bylo vyflotováno větší množství produktu než u Flotigamu SA. Nejednalo se tedy o lepší výsledek co do přímé koncentrace Ni.

Na základě výše uvedených dat byla provedena vícenásobná flotace za použití Resanolu 400 a Flotigamu SA. Flotace byla provedena třikrát. Do další flotace vždy postupoval produkt předchozí. Výsledky obou činidel se výrazně neliší – lepší výtěžnost Ni měl pouze Flotigam SA – 9,29% viz tabulka č. 26.

Tabulka č. 25: Vyhodnocení flotace (Resanol 400)

	Výnos [%]	Obsah Ni [%]	Obsah Cr [%]	Výtěžnost Ni $\epsilon$ [%]	Výtěžnost Cr $\epsilon$ [%]
Koncentrát	5,31	1,77	9,47	8,20	3,26
O ZF	64,90	0,96	17,12	54,36	71,95
O 1PF	17,56	1,37	13,98	20,91	15,89
O 2PF	12,23	1,56	11,24	16,53	8,90
Produkt	100	1,15	15,44	100	100,00

Tabulka č. 26: Vyhodnocení flotace (Flotigam SA)

	Výnos [%]	Obsah Ni [%]	Obsah Cr [%]	Výtěžnost Ni $\epsilon$ [%]	Výtěžnost Cr $\epsilon$ [%]
Koncentrát	5,51	1,83	9,89	9,29	3,36
O ZF	60,97	0,93	16,18	52,45	60,87
O 1PF	21,55	1,08	19,58	21,52	26,03
O 2PF	11,97	1,52	13,18	16,74	9,74
Produkt	100	1,09	16,20	100	100,00

Pozn.: O ZF – odpad ze základní flotace, O 1PF - odpad z první přechízné flotace, O 2PF - odpad z druhé přechízné flotace.

## 10. ZÁVĚR

Úkolem této doktorské disertační práce bylo nalézt neoptimálnější způsob získání niklu (niklového koncentrátu) z lateritů z oblasti Trstenik v Kosově. Stanovení nejvhodnějšího způsobu probíhalo na základě porovnání dvou metod – loužení a procesu flotace.

Při procesu loužení se podařilo ze souboru loužících látek určit ty, které jsou schopny převést Ni do roztoku. Stanovilo se také množství množství niklu, které dokážou jednotlivé látky do roztoku uvolnit, a to jak v závislosti na čase (době loužení), tak i na koncentraci látky v loužícím roztoku. Zcela nevhodné se ukázaly zásady a slabé kyseliny. Ty kyseliny, které byly schopny Ni uvolnit by se daly sestavit do vzestupné řady dle jejich účinnosti: kyselina dusičná, kyselina sírová a kyselina chlorovodíková. Jako nejúčinnější se ukázala lučavka královská, která určila množství niklu, které by se z této suroviny podařilo za daných podmínek získat.

Při použití flotace se v prvním stupni podařilo zvýšit obsah niklu v produktu na přibližně dvojnásobek vzhledem k výchozímu materiálu. Tento proces je proti loužení výrazně méně náročný na čas (dobu trvání jednoho procesu) i na cenu vstupů.

Vzhledem k vytýčeným cílům se tedy podařilo prokázat možnost uvolnění niklu z primární rudy – lateritu – do roztoku (při loužení) a získání určitého koncentrátu při použití flotace. Byl také vytvořen základní soubor dat, která mohou dále posloužit při procesu hledání optimálního způsobu získávání niklu z místního lateritu. Rámcově lze tato data zobecnit a použít i pro geneticky stejné rudy, ovšem ne zcela se stoprocentní váhou. V takovém případě by bylo nutné následně data verifikovat na kontrolním souboru experimentů.

Při samotných experimentech a následné vyhodnocovací části se podařilo prokázat, že je možné při použití loužení uvolnit až 72 % Ni.

## 11. POUŽITÁ LITERATURA

1. **JURSÍK F.** Anorganická chemie kovů. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2002. s. 1 – 152. ISBN 80-7080-504-8.
2. **NAG K., CHAKRAVORTY A.** Monovalent, Trivalent and Tetravalent Nickel. Coord. Chem. Rev. s. 33-87. 1980.
3. **MIKULČÁK J. et al.** Matematické, fyzikální a chemické tabulky, Svoboda 1980, 1 – 346.
4. **VOLK K. E.** Nickel and nickellegierungen. Springer. Berlin 1970.
5. **BETTERIDGE, W.** Nickel and its Alloys. Plymouth, United Kingdom 1977.
6. **SMITHELLS, C. J.** Metal Reference Book, 5th en. Butterworths, London 1976.
7. **KIRK-OTHMER.** Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience, New York, 1981. 15 díl. s. 787-801.
8. **KIRK-OTHMER.** Encyclopedia of Chemical Technology. Interscience, New York, 1982. 18 díl. s. 228-253.
9. **KUMPERA O., FOLDYNA J., ZORKOVSKÝ V.** Všeobecná geologie, SNTL - Nakladatelství technické literatury, Praha 1988, 1 – 521.
10. **WIKIPEDIA, 2007:** Wikipedia. Nikl [online]. Encyklopedie Wikipedia [cit. 2008-03-24]. Dostupný z WWW: <<http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/140696-nikl>>
11. **HOWARD-WHITE F. B.** Nickel, An Historical Review. Methuen, London 1963.
12. **VOJTĚCH D.** Kovové materiály. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. 1 - 186, ISBN 80-7080-600-1.
13. <http://www.mindat.org/min-801.html>
14. <http://www.mindat.org/photo-10727.html>
15. **BOLDT J. K., QUENEAU P.E.** The Winning of Nickel. Longmans Canada, Toronto 1967.
16. **KUCK.** Mineral Commodity Summaries. Nickel [online]. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summarie [cit. 2008-03-24]. Dostupný z WWW:

<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/nickemcs07.pdf>

17. **KIRK W. S.** Mineral Commodity Summaries 1989: Nickel, U.S. Bur. Mines, Washington, D.C. 1989.
18. **SVOBODA J.** Encyklopedický slovník geologických věd A - M, Academia, Praha 1983, 1 – 920.
19. **BOHUSLAV S.** Nerostné suroviny II díl., Ostrava 1947, Geologický ústav Vysoké školy báňské. 1 – 515.
20. **HALBACH P., 2004:** Lagerstättenkundliche Charakterisierung des Ni- und Cr-haltigen Eisenerzvorkommens bei Trstenik (Jugoslawien), Mineralium Deposita, Springer Berlin / Heidelberg 2004, 141-153, ISSN 0026-4598.
21. **BARDOSSY, G., ALEVA G. J.J .:** Lateritic Bauxites.. Developments in Economic Geology 27, Elsevier 1990, 624 S ISBN 0-444-98811-4.
22. **RACLAVSKÝ K., RACLAVSKÁ H., MATÝSEK D.** Geochemie, [CD-ROM]. VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2001.
23. **GOLIGHTLY J. P.** Nickeliferous Laterite Deposits. Economic Geology 75th Anniversary Volume, 710-735. 1981.
24. **RACLAVSKÝ K., RACLAVSKÁ H., MATÝSEK D.** Ochrana půd, [CD-ROM]. VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2003.
25. <http://science.jrank.org/pages/47758/iron%E2%80%93nickel-deposits.html>
26. **SCHELLMANN W.** Geochemical principles of lateritic nickel ore formation. Proceedings of the 2. International Seminar on Lateritisation Processes, Sao Paulo, 119-135. 1983.
27. <http://www.kosovo-mining.org/kosovoweb/al/mining/minerals.html>
28. **MULINA Č.** Metallogeny of The Nickel-Silicate Ore Deposits in Serbia (Yugoslavia). – Belgrade, p. 161.
29. **AJVAZI A.** Metalogenija nikla u kori raspadanja dobrosevačkog serpentinskog masiva sa posebnim osvrtom na rudno ležište Staro Čikatovo – Glogovac. - Rudarsko-geološki fakultet, Beograd. p.105.
30. **Jankovic S., Serafimovski T., Jelenkovic R. and Cifliganec V.** Metallogeny of the Vardar Zone and Serbo-Macedonian Mass - Proceedings of the Symposium "Magmatism,

metamorphism and metallogeny of the Vardar Zone and Serbo-Macedonian Massif". Plate tectonics aspects of Alpine Metallogeny in the Carpatho-Balkan Region. Faculty of Mining and Geology Stip, pp. 29-67. 1997.

**31. VIDLÁŘ J., HODEK O.** Základy úpravy užitečných surovin II. díl. Ostrava, 1084. s. 423.

**32. ŠPALDOŇ F.** Úprava nerostných surovin. Bratislava, 1986. s. 480.

**33. HYDROMETALURGIE, 2007:** Hydrometalurgie [online]. [cit. 2008-03-24]. Dostupný z WWW: < <http://www.nom.wz.cz/Taveni/hydrometalurgie.htm> >

**34. KMEŤ, S. 1992:** Flotácia. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1992. 1 – 350, ISBN 80-05-00971-2.

**35. MATÝSEK.** Autoquan – results. Technical University of Ostrava Poruba. Geological Engineering. 2007.

**36. RÁBL, 2007:** Protokol č. LP/07 – EO11/085, Hutní a chemické laboratoře 2007, 1 – 10.

**37. MATÝSEK.** Autoquan – results. Technical University of Ostrava Poruba. Geological Engineering. 2010.



